

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009748281    \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1994-028132/199404

New 5-heterocyclylmethyl-1,3,5-oxadiazine derivs.

Patent Assignee: CIBA GEIGY AG (CIBA ); NOVARTIS AG (NOVS );

NOVARTIS-ERFINDUNGEN VERWALTUNGS GMBH (NOVS ); NOVARTIS CORP  
(NOVS )

Inventor: GSELL L; MAIENFISCH P; GESELL L

Number of Countries: 034    Number of Patents: 022

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 580553	A2	19940126	EP 93810500	A	19930713	199404 B
AU 9342107	A	19940127	AU 9342107	A	19930721	199410
BR 9302943	A	19940216	BR 932943	A	19930721	199410
CZ 9301457	A3	19940216	CZ 931457	A	19930720	199414
CA 2100924	A	19940123	CA 2100924	A	19930720	199415
HU 65131	T	19940428	HU 932116	A	19930721	199421
ZA 9305263	A	19940427	ZA 935263	A	19930721	199422
SK 9300764	A3	19940608	SK 93764	A	19930720	199430
JP 6183918	A	19940705	JP 93201788	A	19930722	199431
TW 240163	A	19950211	TW 93105312	A	19930703	199517
CN 1084171	A	19940323	CN 93108584	A	19930721	199525
FI 9305805	A	19950623	FI 935805	A	19931222	199538 N
EP 580553	A3	19950308				199542
NZ 248195	A	19960227	NZ 248195	A	19930720	199614
SG 45179	A1	19980116	SG 961020	A	19930713	199811
AU 9744358	A	19980423	AU 9342107	A	19930721	199828
			AU 9744358	A	19971105	
RO 112727	B1	19971230	RO 1020	A	19930721	199830
CZ 283998	B6	19980715	CZ 931457	A	19930720	199835
US 5852012	A	19981222	US 9391801	A	19930714	199907
			US 94270612	A	19940705	
			US 95464931	A	19950605	
IL 106358	A	19990620	IL 106358	A	19930715	199937
US 6022871	A	20000208	US 9391801	A	19930714	200014
			US 94270612	A	19940705	
			US 95464931	A	19950605	
			US 98136664	A	19980819	
			US 99252541	A	19990218	
RU 2127265	C1	19990310	RU 9349322	A	19930712	200023

Priority Applications (No Type Date): CH 922315 A 19920722; FI 935805 A  
19931222

Cited Patents: EP 225854; EP 230863; EP 235725; EP 277317

Patent Details:

Patent No    Kind    Lan    Pg    Main IPC    Filing Notes

EP 580553    A2 G    32    C07D-413/06

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

US 6022871    A    A01N-043/88    Div ex application US 9391801  
Div ex application US 94270612

Div ex application US 95464931  
Div ex application US 98136664  
Div ex patent US 5852012

ZA 9305263	A	49 C07D-000/00	
JP 6183918	A	28 A01N-043/88	
AU 9744358	A	C07D-413/06	Div ex application AU 9342107
CZ 283998	B6	C07D-413/06	Previous Publ. patent CZ 9301457
US 5852012	A	A01N-043/88	Div ex application US 9391801
			Div ex application US 94270612
RU 2127265	C1	C07D-273/04	
AU 9342107	A	C07D-273/04	
BR 9302943	A	C07D-273/04	
CZ 9301457	A3	C07D-273/04	
CA 2100924	A	C07D-413/06	
HU 65131	T	C07D-413/06	
SK 9300764	A3	C07D-273/04	
TW 240163	A	C07D-273/04	
CN 1084171	A	C07D-413/06	
FI 9305805	A	C07D-413/06	
NZ 248195	A	C07D-273/04	
RO 112727	B1	C07D-413/06	
IL 106358	A	C07D-413/06	

**Abstract (Basic): EP 580553 A**

5-Heterocyclymethyl- 1,3,5-oxadiazines of formula (I) and their salts are new: A is aromatic or non-aromatic, mono- or bi-cyclic heterocycle opt. contg. 1-4 substituents from 1 or 2 1-3C haloalkyl, 1-3C haloalkoxy, propargyloxy, propargylthio, CN, NO<sub>2</sub> and opt. halo-substituted cyclopropyl, 2-3C alkenyl, 2-3C alkynyl, 1-3C alkylthio, allyloxy or allylthio substituents, and 1-4 1-3C alkyl, 1-3C alkoxy and halo substituents; R is H, 1-6C alkyl, phenyl-1-4C alkyl, 3-6C cycloalkyl, 2-6C alkenyl or 2-6C alkynyl; X is N-NO<sub>2</sub> or N-CN.

Also claimed are starting materials (IV) and their salts.

USE/ADVANTAGE - Compounds (I), are pesticides, esp. contact and systemic insecticides which are effective against all development stages of normal and resistant insect strains and which are tolerated favourably by mammals, fish and plants. Compounds (I) are used esp. in horticulture and agriculture where they are partic. effective for the control of *Aphis craccivora*, *Bemisia tabaci*, *Diabrotica balteata*, *Heliothis virescens*, *Myzus persicae*, *Nephotellix cincticeps* and *Nilaparvata lugens* on vegetables, maize, fruit, rice and soya. They may also be used in forestry and in general hygiene, esp. to control insects on animals, and to protect materials and stored goods. Application in plant protection is at 1g - 2kg/ha, pref. 10g - 1kg/ha, esp. 20-600g/ha.. Compounds (I) are more active than known (unspecified) oxadiazines having arthropodocidal activity.

Dwg.0/0

Derwent Class: C02

International Patent Class (Main): A01N-043/88; C07D-000/00; C07D-273/04; C07D-413/06

International Patent Class (Additional): A01N-043/40; A01N-043/72; A01N-043/78; A01N-043/84; A01N-043/90; A01N-051/00; C07D-401/06; C07D-413/02; C07D-417/06; C07D-471/02; C07D-471/04; C07D-487/02;

C07D-487/04; C07D-497/04; C07D-498/02; C07D-498/04; C07D-513/02;  
C07D-513/04

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-183918

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
A 0 1 N 43/88	1 0 1	9159-4H		
51/00		9159-4H		
C 0 7 D 273/04				
413/06	2 1 3	8829-4C		
417/06		9051-4C		

審査請求 未請求 請求項の数30(全 28 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-201788

(22)出願日 平成5年(1993)7月22日

(31)優先権主張番号 2 3 1 5 / 9 2 - 1

(32)優先日 1992年7月22日

(33)優先権主張国 スイス(CH)

(71)出願人 390023146

チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト

CIBA-GEIGY AKTIENGESELLSCHAFT

スイス国 4002 バーゼル クリベックシュトラッセ 141

(72)発明者 ベーター マイエンフィッシュ

スイス国, 4118 ローデルスドルフ, エーゲルテンシュトラッセ 21

(72)発明者 ローレンツ グゼル

スイス国, 4056 バーゼル, マイエンガセ 56

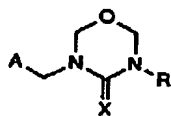
(74)代理人 弁理士 萆 経夫 (外2名)

(54)【発明の名称】 オキサジアジン誘導体

(57)【要約】

【構成】 おおのの場合、遊離形態または塩形態である、次式I:

【化1】



(I)

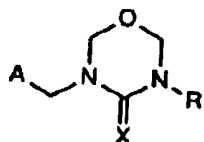
(式中、例えばAは未置換のまたは一ないし四置換された、芳香族または非芳香族、単環または二環の複素環基を表し、Rは水素原子、炭素原子数1ないし6のアルキル基、フェニル-炭素原子数1ないし4のアルキル基等を表し; およびXはN-NO<sub>2</sub> またはN-CNを表す。) で表されるオキサジアジン誘導体、あるいは適当ならばその互変異性体、その製法、該誘導体を含む有害生物からの保護組成物、その製法および使用法。

【効果】 上記化合物から得られた組成物は植物特に植物繁殖材料に対する昆虫類を防除するのに有効である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 おのおの場合、遊離形態または塩形態である、次式I：

【化1】



(I)

(式中、Aは未置換のまたは一ないし四置換された、芳香族または非芳香族、単環または二環の複素環基を表し、Aの置換基の1ないし2個はハロー1ないし3のアルキル基、シクロプロピル基、ハロシクロプロピル基、炭素原子数2ないし3のアルケニル基、炭素原子数2ないし3アルキニル基、ハロー炭素原子数2ないし3のアルケニル基、ハロー炭素原子数2ないし3のアルキニル基、ハロー炭素原子数1ないし3のアルコキシ基、炭素原子数1ないし3のアルキルチオ基、ハロー炭素原子数1ないし3のアルキルチオ基、アリルオキシ基、プロパギルオキシ基、アリルチオ基、プロパギルチオ基、ハロアリルオキシ基、ハロアリルチオ基、シアノ基およびニトロ基からなる群から選択することができ、ならびにA

の置換基の1ないし4個は炭素原子数1ないし3のアルキル基、炭素原子数1ないし3のアルコキシ基およびハロゲン原子からなる群から選択することができ；Rは水素原子、炭素原子数1ないし6のアルキル基、フェニル炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数3ないし6のシクロアルキル基、炭素原子数2ないし6のアルケニル基または炭素原子数2ないし6のアルキニル基を表し；およびXはN-NO<sub>2</sub>またはN-CNを表す。)で表される化合物、あるいは適当ならばその互変異性体。

【請求項2】 Aの基本環構造が5ないし6環員を有する他の環が融合し得る5ないし6環員を有する環である式Iで表される請求項1に記載の化合物、または適当ならばその互変異性体。

【請求項3】 Aの基本環構造が不飽和である式Iで表される請求項1に記載の化合物、適当ならばその互変異性体。

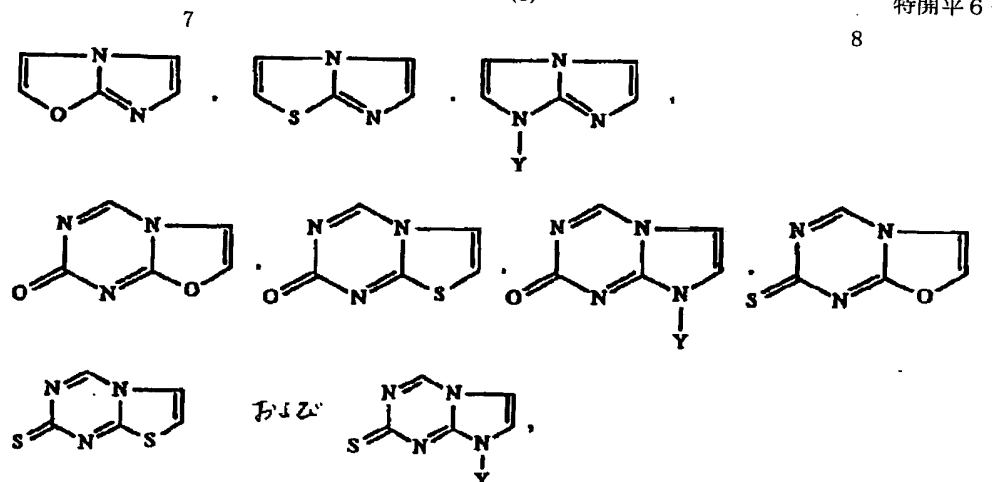
【請求項4】 Aの基本環構造が1ないし4個以下のヘテロ原子を有する式Iで表される請求項1に記載の化合物、適当ならばその互変異性体。

【請求項5】 Aの基本環構造が【化2】



6





(式中、Eはおおのの場合炭素原子数1ないし3のアルキル基を表し、Yはおおのの場合水素原子、炭素原子数1ないし3のアルキル基またはシクロプロピル基を表し、ならびにEおよびYは、それぞれ、Aの置換基とはみなされず、Aの基本環構造の一部とみなされる。) で表される基本環構造の群から選択される式Iで表される請求項1に記載の化合物、または適当ならばその互変異性体。

【請求項6】 Aの基本環構造が、酸素原子、硫黄原子および窒素原子からなる群から選択された1、2または3個のヘテロ原子を有し、基本環構造中のヘテロ原子の1個以下が酸素原子であり、基本環構造中のヘテロ原子の1個以下が硫黄原子である式Iで表される請求項5に記載の化合物、適当ならばその互変異性体。

【請求項7】 Aがその基本環構造の炭素原子を介して化合物Iの残りの部分と結合している式Iで表される請求項6に記載の化合物、または適当ならばその互変異性体。

【請求項8】 Aが、未置換であるかまたは、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし3のアルキル基、ハロー炭素原子数1ないし3のアルキル基、炭素原子数1ないし3のアルコキシ基およびハロー炭素原子数1ないし3のアルコキシ基からなる群から選択された置換基でもしくは二置換されている式Iで表される請求項7に記載の化合物、または適当ならばその互変異性体。

【請求項9】 Aの基本環構造がピリジル基、1-オキシドピリジニオ基またはチアゾリル基からなる式Iで表される請求項8に記載の化合物、または適当ならばその互変異性体。

【請求項10】 Rが炭素原子数1ないし6のアルキル基、フェニル炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数3ないし6のシクロアルキル基、炭素原子数3ないし4のアルケニル基または炭素原子数3ないし4のアルキニル基である式Iで表される請求項1に記載の化合物、または適当ならばその互変異性体。

【請求項11】 XがN-NO<sub>2</sub>である式Iで表される請求項1に記載の化合物、または適当ならばその互変異

性体。

【請求項12】 Aは、その基本環構造の炭素原子を介して化合物Iの残りの部分と結合しており、および未置換のまたはハロゲン原子および炭素原子数1ないし3のアルキル基から選択された置換基により一置換もしくは二置換されたピリジル基、1-オキシドピリジニオ基またはチアゾリル基を表し、Rは炭素原子数1ないし6のアルキル基、フェニル炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数3ないし6のシクロアルキル基、炭素原子数3ないし4のアルケニル基もしくは炭素原子数3ないし4のアルキニル基を表し、およびXがN-NO<sub>2</sub>またはN-CNを表す、式Iで表される請求項9に記載の化合物、または適当ならばその互変異性体。

【請求項13】 Aが2-クロロピリジ-5-イル基、2-メチルピリジ-5-イル基、1-オキシド-3-ピリジニオ基、2,3-ジクロロ-1-オキシド-5-ピリジニオ基または2-クロロチアゾリ-5-イル基を表し、Rが炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、XがN-NO<sub>2</sub>を表す、式Iで表される請求項12に記載の化合物。

【請求項14】 Aが2-クロロチアゾリ-5-イル基または2-クロロピリジ-5-イル基を表し、Rが炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、XがN-NO<sub>2</sub>を表す、式Iで表される請求項13に記載の化合物。

【請求項15】 以下の化合物：

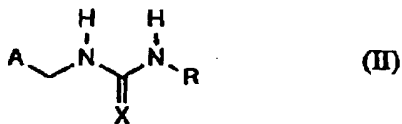
(a) 5-(2-クロロピリジ-5-イルメチル)-3-メチル-4-ニトロイミノパーヒドロ-1,3,5-オキサジアジン、(b) 5-(2-クロロチアゾリ-5-イルメチル)-3-メチル-4-ニトロイミノパーヒドロ-1,3,5-オキサジアジン、(c) 3-メチル-4-ニトロイミノ-5-(1-オキシド-3-ピリジニオメチル)パーヒドロ-1,3,5-オキサジアジン、(d) 5-(2-クロロ-1-オキシド-5-ピリジニオメチル)-3-メチル-4-ニトロイミノパーヒドロ-1,3,5-オキサジアジン、および(e) 3-メチル-5-(2-メチルピリジ-5-イルメチル)-



4-ニトロイミノパーヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジンからなる群から選択された、式 I で表される請求項 13 に記載の化合物。

【請求項 16】 a) 公知であるかまたは相当する公知化合物と同様に製造され得る次式：

【化 5】



(式中、A、R および X は式 I で定義されたものと同じ意味を表す。) で表される化合物、またはその互変異性体および/または塩と、ホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドとを、好ましくは塩基の存在下またはさらに酸性触媒の存在下で反応させること；あるいは b) R が水素原子以外のものを表す式 I で表される化合物または適当ならばその互変異性体および/または塩を製造するためには、好ましくは塩基の存在下で、R が水素原子であり、そして例えば変法 a) または以下の変法 c) に従って得ることのできる式 I で表される化合物、またはその互変異性体および/または塩と、公知であるかまたは相当する公知化合物と同様に製造され得る次式：

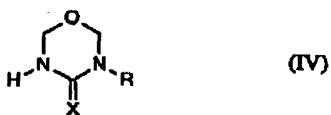
Y-R

(III)

(式中、R は水素原子を除く式 I で定義されたものと同じ意味を表しおよび Y は脱離基を表す。) で表される化合物とを反応させること；あるいは

c) 好ましくは塩基の存在下で、式：

【化 6】



(式中、R および X は式 I で定義されたものと同じ意味を表す。) で表される化合物、またはその互変異性体および/または塩と、公知であるかまたは相当する公知化合物と同様に製造され得る、次式：

A-CH<sub>2</sub>-Y

(V)

(式中、A は式 I で定義されたものと同じ意味を表し、および Y は脱離基を表す。) で表される化合物、または適当ならばその互変異性体および/または塩とを反応させること；および/または所望により、上記方法に従ってまたは異なる方法により得ることのできる、おのおの場合遊離形態であるか塩形態である、式 I の化合物またはその互変異性体を、式 I で表される異なった化合物またはその互変異性体に転化すること、上記方法に従って得ることのできる異性体混合物を分離すること、所望の異性体を単離すること、および/または上記方法に従ってまたは異なる方法により得ることのできる、遊離の式 I で表される化合物またはその互変異性体を塩に転化

すること、あるいは上記方法に従ってまたは異なる方法により得ることのできる、式 I で表される化合物またはその互変異性体の塩を遊離の式 I で表される化合物またはその互変異性体に、あるいは異なる塩に転化することからなる、おのおの場合遊離形態であるか塩形態である式 I で表される請求項 1 に記載の化合物、適当ならばその互変異性体の製造方法。

【請求項 17】 有効成分として、おのおの場合遊離形態または農薬学的に利用可能な塩の形態である式 I で表される請求項 1 に記載された化合物、または適当ならばその互変異性体の少なくとも 1 種を、助剤の少なくとも 1 種を伴ってまたは伴わずに含む有害生物防除組成物。

【請求項 18】 昆虫類を防除するための請求項 17 に記載の組成物。

【請求項 19】 有効成分を助剤(類)と十分に混合することおよび/または粉碎することからなる、助剤の少なくとも 1 種を含む請求項 17 に記載の組成物の製造方法。

【請求項 20】 請求項 17 に記載の組成物の製造のために、おのおの場合、遊離形態または農薬学的に利用可能な塩の形態である、式 I で表される請求項 1 に記載された化合物、適当ならばその互変異性体を使用する方法。

【請求項 21】 有害生物を防除するための請求項 17 に記載の組成物の使用方法。

【請求項 22】 昆虫類を防除するための請求項 21 に記載の使用方法。

【請求項 23】 植物繁殖材料を保護するための請求項 21 に記載の使用方法。

【請求項 24】 請求項 17 に記載の組成物を有害生物またはそれらの環境に施用することからなる有害生物を防除する方法。

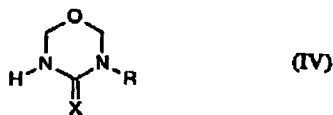
【請求項 25】 昆虫類を防除するための請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】 植物繁殖材料または植物繁殖材料が生育する場所を処理することからなる植物繁殖材料を保護するための請求項 24 に記載の方法。

【請求項 27】 請求項 26 に記載の方法で処理した植物繁殖材料。

【請求項 28】 おのおの場合遊離形態または塩の形態である、式：

【化 7】

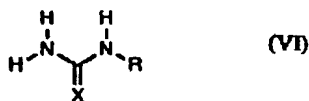


(式中、R および X は式 I で定義したものと同じ意味を表す。) で表される化合物、またはその互変異性体。

【請求項 29】 d) 公知であるかまたは相当する公知

化合物と同様に製造され得る次式：

【化 8】



(式中、R および X は式 I で定義されたものと同じ意味を表す。) で表される化合物、またはその互変異性体および／またはそれらの塩と、ホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドとを、例えば、式 II で表される化合物またはその互変異性体および／または塩と、ホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドとの反応についての変法 a) の下に記載された相当する方法と同様に反応させること；あるいは

e) R が水素原子以外のものを表す式 IV で表される化合物またはその互変異性体および／または塩を製造するために、例えば変法 d) に従って得ることができ、R が水素原子である式 IV で表される化合物、またはその互変異性体および／または塩と、公知であるかまたは相当する公知化合物と同様に製造され得る次式：

Y-R (III)

(式中、R は水素原子を除く式 I で定義されたものと同じ意味を表しおよび Y は脱離基を表す。) で表される化合物とを、例えば式 I で表される化合物適当ならばその互変異性体および／または塩と式 III で表される化合物との反応についての変法 b) の下に記載された相当する方法と同様に反応させること；および／または所望により上記方法に従ってまたは異なる方法により得ることのできる、おのおの場合遊離形態であるか塩形態である、式 IV で化合物またはその互変異性体を、式 IV で表される異なった化合物またはその互変異性体に転化すること、上記方法に従って得ることのできる異性体混合物を分離すること、所望の異性体を単離すること、および／または上記方法に従ってまたは異なる方法により得ることのできる、遊離の式 IV で表される化合物またはその互変異性体を塩に転化すること、あるいは上記方法に従ってまたは異なる方法により得ることのできる、式 IV で表される化合物またはその互変異性体の塩を遊離の式 IV で表される化合物またはその互変異性体に、あるいは異なる塩に転化することからなる、おのおの場合遊離形態であるか塩形態である式 IV で表される請求項 28 に記載の化合物、適当ならばその互変異性体の製造方法。

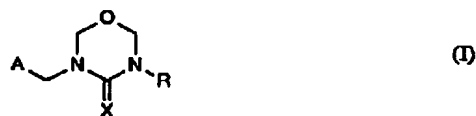
【請求項 30】 請求項 1 に記載の化合物の製造のための、おのおの場合遊離形態であるか塩形態である請求項 28 に記載の式 IV で表される化合物、適当ならばその互変異性体を使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

【0001】 本発明はおのおの場合、遊離形態または塩形態である、次式 I：

【化 9】



(式中、A は未置換のまたは一ないし四置換された、芳香族または非芳香族、単環または二環の複素環基を表し、A の置換基の 1 ないし 2 個はハロー 1 ないし 3 アルキル基、シクロプロピル基、ハロシクロプロピル基、炭素原子数 2 ないし 3 のアルケニル基、炭素原子数 2 ないし 3 アルキニル基、ハロー炭素原子数 2 ないし 3 のアルケニル基、ハロー炭素原子数 2 ないし 3 のアルキニル基、ハロー炭素原子数 1 ないし 3 のアルコキシ基、炭素原子数 1 ないし 3 のアルキルチオ基、ハロー炭素原子数 1 ないし 3 のアルキルチオ基、アリルオキシ基、プロパギルオキシ基、アリルチオ基、プロパギルチオ基、ハロアリルオキシ基、ハロアリルチオ基、シアノ基およびニトロ基からなる群から選択することができ、ならびに A の置換基の 1 ないし 4 個は炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 3 のアルコキシ基およびハロゲン原子からなる群から選択することができ、R は水素原子、炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、フェニル炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 6 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ないし 6 のアルケニル基または炭素原子数 2 ないし 6 のアルキニル基を表し、および X は N-NO<sub>2</sub> または N-CN を表す。) で表される化合物、あるいは適当ならばその互変異性体；これらの化合物および互変異性体の製造方法および使用方法；有効成分が、おのおの場合遊離形態または農業学的に利用可能な塩の形態であるこれらの化合物および互変異性体から選択された有害生物防除剤；これらの組成物の製造方法および使用方法；これらの組成物で処理した植物繁殖材料；有害生物を防除する方法；これらの化合物を製造するための、遊離形態または塩形態である中間体；さらに適当ならば遊離形態または塩形態である中間体の互変異性体；ならびにこれらの中間体の製造方法および使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】 あるオキサジアジン誘導体は節足動物防除に活性のある有害生物防除剤の有効成分として文献中に提案されている。しかしながら、これらの公知の化合物の生物学的特性は有害生物防除の分野で常に完全に満足なものではなく、特に昆虫を防除するために、有害生物防除特性を持つ他の化合物の要求が生じるが、本発明の化合物を供給することにより本発明によってこの目的は達成される。

【0003】

【課題を解決するための手段】 化合物 I のうち幾つかは互変異性体の形態で存在できる。例えば、R が水素原子である場合、化合物 I 即ち 3-H-4-イミノパーヒ

ドロー1, 3, 5-オキサジアジンに相当する部分構造を持つものは、4-アミノ-1, 2, 5, 6-テトラヒドロー1, 3, 5-オキサジアジン部分構造を持つ関連する互変異性体との平行において存在できる。従って化合物Iはこれ以前およびこれ以降は、それぞれ個々の場合における後の部分に特別言及が無い場合であっても、適当ならば相当する互変異性体を意味するものとしても理解されるべきである。

【0004】少なくとも1つの塩基中心をもつ化合物I例えば、酸付加塩が形成できる。これらの酸付加塩は例えば、鉱酸のような強無機酸例えば過塩素酸、硫酸、硝酸、亜硝酸、燐酸もしくはハロゲン化水素酸によって；未置換のもしくは例えばハロゲン置換のような置換された強有機カルボン酸、例えば酢酸のような1ないし4のアルカンカルボン酸、または不飽和または飽和ジカルボン酸、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸もしくはフタル酸；あるいはヒドロキシカルボン酸、例えばアスコルビン酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸もしくはクエン酸、または安息香酸によって；あるいは有機スルホン酸例えば未置換のもしくはハロゲン置換のような置換された、メタンスルホン酸もしくはp-トルエンスルホン酸のような炭素原子数1ないし4のアルカンまたはアリールスルホン酸によって形成される。酸性基の少なくとも一つを持つ化合物Iはさらに塩基と塩を形成できる。適当な塩基による塩は、例えばアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩例えばナトリウム塩、カリウム塩またはマグネシウム塩、あるいはアンモニアとの塩または有機アミンとの塩であり、例えばモルホリン、ピペリジン、ピロリジン、モノ-、ジ-もしくはトリ-低級アルキルアミン例えばエチル-、ジエチル-、トリエチル-もしくはジメチルプロピルアミン、あるいはモノ-、ジ-もしくはトリヒドロキシー低級アルキルアミン、例えばモノ-、ジ-もしくはトリエタノールアミンである。さらに相当する分子内塩もまた、可能な部分で形成できる。本発明の範囲内の好ましい塩は農薬学的に有利な塩であるが、しかし本発明はまた農薬学的目的には不都合な、例えば蜜蜂もしくは魚類に毒性のある塩をも含みそしてそれは例えば遊離の化合物Iもしくは農薬学的に利用可能なその塩を単離または精製するのに使用される。遊離の形態および塩の形態の化合物Iとの緊密な関係のため、遊離の化合物Iまたはその塩は前述および後述では適当ならば、相当する塩および遊離の化合物Iをもそれぞれ意味するものと同様に理解すべきである。同じことが化合物Iの互変異性体およびその塩に適用される。おのおの場合一般的に好ましいのは遊離の形態である。

【0005】他に定義しないかぎり、前述および後述に使用される一般的用語は以下に示された意味を表す。

【0006】複素環式基Aの基本環構造における適当なヘテロ原子は少なくとも二つの共有結合を形成できる周

期表の元素の全てである。

【0007】それ自体基としてならびに他の基および化合物例えば、ハロアルキル基、ハロアルキルチオ基、ハロアルコキシ基、ハロシクロプロピル基、ハロアルケニル基、ハロアルキニル基、ハロアリルオキシ基およびハロアリルチオ基の構造要素としてのハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、特にフッ素原子、塩素原子、臭素原子、特別にはフッ素原子、塩素原子、とりわけ塩素原子である。

【0008】炭素含有基および化合物は、他に定義しないかぎり、おのおの場合1ないし6以下、好ましくは1ないし3以下、特に1または2個の炭素原子を含む。

【0009】シクロアルキル基は、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基またはシクロヘキシル基であり、好ましくはシクロプロピル基である。

【0010】それ自体基としておよび他の基および化合物例えば、フェニルアルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルキルチオ基およびハロアルキルチオ基の構造要素としてのアルキル基は、特別な基または化合物におおの場合に含まれる炭素原子の数の考慮すべきそれぞれの場合において、直鎖即ちメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基もしくはヘキシル基であるかまたは枝分かれした例えばイソプロピル基、イソブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基もしくはイソヘキシル基かであるかのいずれかである。

【0011】アルケニル基、ハロアルケニル基、アルキニル基およびハロアルキニル基は直鎖または枝分かれしており、おのおの場合2個もしくは好ましくは1個の不飽和炭素原子-炭素原子結合を含む。これらの置換基の二重および三重結合は好ましくは、飽和炭素原子の少なくとも1つにより化合物Iの残りの部分から分離されている。言及できる例はアリル基、メタリル基、ブテ-2-エニル基、ブテ-3-エニル基、プロバギル基、ブチ-2-イニル基およびブチ-3-イニル基である。

【0012】ハロゲン置換された炭素原子含有基および化合物例えば、ハロアルキル基、ハロアルキルチオ基、ハロアルコキシ基、ハロシクロプロピル基、ハロアルケニル基、ハロアルキニル基、ハロアリルオキシ基およびハロアリルチオ基は部分的にハロゲン化されているか、過ハロゲン化されていることが可能であり、ポリハロゲン化の場合には、ハロゲン置換基は同じかまた異なっていてよい。それ自体基としておよび他の基および化合物例えばハロアルキルチオ基またはハロアルコキシ基の構造要素としてのハロアルキル基の例は、フッ素原子、塩素原子および/または臭素原子により一ないし三置換されたメチル基例えば、 $\text{CHF}_2$  および  $\text{CF}_3$  であり；フッ素原子、塩素原子および/または臭素原子によって一ないし五置換されたエチル基、例えば  $\text{CH}_2\text{CF}$

$\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{CCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{CFCl}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{CHBr}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{CHClF}$ ,  $\text{CF}_2\text{CHBrF}$  または  $\text{CF}_2\text{CHFCHClF}$ ; フッ素原子、塩素原子および/または臭素原子によって一ないし七置換されたプロピル基またはイソプロピル基、例えば  $\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CF}_2\text{CHFCF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  または  $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ ; フッ素原子、塩素原子および/または臭素原子によって一ないし九置換されたブチル基またはその異性体、例えば  $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CHFCF}_3$ ,  $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$  または  $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$  である。ハロアルケニル基の例は、2-ジフルオロエチン-1-イル基、2, 2-ジクロロエチン-1-イル基、2-クロロプロペ-1-エ-3-イル基、2, 3-ジクロロプロペ-1-エ-3-イル基および 2, 3-ジブロモプロペ-1-エ-3-イル基である。ハロアルキニル基の例は 2-クロロプロピ-1-イ-3-イル基、2, 3-ジクロロプロピ-1-イ-3-イル基および 2, 3-ジブロモプロピ-1-イ-3-イル基である。ハロシクロプロピル基の例は 2-クロロシクロプロピル基、2, 2-ジフルオロシクロプロピル基および 2-クロロ-2-フルオロシクロプロピル基である。ハロアリルオキシ基の例は 2-クロロプロペ-1-エ-3-イルチオ基、2, 3-ジクロロプロペ-1-エ-3-イルチオ基および 2, 3-ジブロモプロペ-1-エ-3-イルチオ基である。

【0013】フェニルアルキル基中の化合物 I の残りに結合しているアルキル基はフェニルにより置換されており、この場合アルキル基は好ましくは直鎖であり、およびフェニル基は好ましくはアルキル基の  $\alpha$ -位より高い部位、最も好ましくは  $\omega$ -位に結合しており; 例えばベンジル基、2-フェニルエチル基および 4-フェニルブチル基である。

【0014】本発明の範囲内の好ましい具体例は以下のものである:

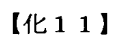
(1) 式中、A は未置換のまたは一ないし四置換され、た、芳香族または非芳香族、単環または二環の複素環基を表し、A の置換基の 1 ないし 2 個はハロ-1 ないし 3 のアルキル基、シクロプロピル基、ハロシクロプロピル基、炭素原子数 2 ないし 3 のアルケニル基、炭素原子数 2 ないし 3 アルキニル基、ハロ-炭素原子数 2 ないし 3 のアルケニル基、ハロ-炭素原子数 2 ないし 3 のアルキニル基、ハロ-炭素原子数 1 ないし 3 のアルコキシ基、炭素原子数 1 ないし 3 のアルキルチオ基、ハロ-炭素原子数 1 ないし 3 のアルキルチオ基、アリルオキシ基、プロパギルオキシ基、アリルチオ基、プロパギルチオ基、ハロアリルオキシ基、ハロアリルチオ基、シアノ基およびニトロ基からなる群から選択することができ、ならびに A の置換基の 1 ないし 4 個は炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 3 のアルコキシ基およびハロゲン原子からなる群から選択することができ; R は水素原子、炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 6 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ないし 6 のアルケニル基または炭素原子数 2 ないし 6 のアルキニル基を表し; および X は N-NO<sub>2</sub> または N-CN を表す、式 I で表される化合物。

【0015】(2) A の基本環構造が、5 ないし 6 環員を有する他の環が融合し得る、5 ないし 6 環員を有する環、とりわけ 5 環、好ましくは 6 環員を有する環を構成する式 I で表される化合物。

【0016】(3) A の基本環構造が不飽和であり、特に 1 個のまたは好ましくは 2 ないし 4 個の二重結合で好ましくは共役した二重結合であり; さらに好ましくは基本環構造が 2 個の、好ましくは共役した二重結合を持ち、特に芳香族性を有する、式 I で表される化合物。

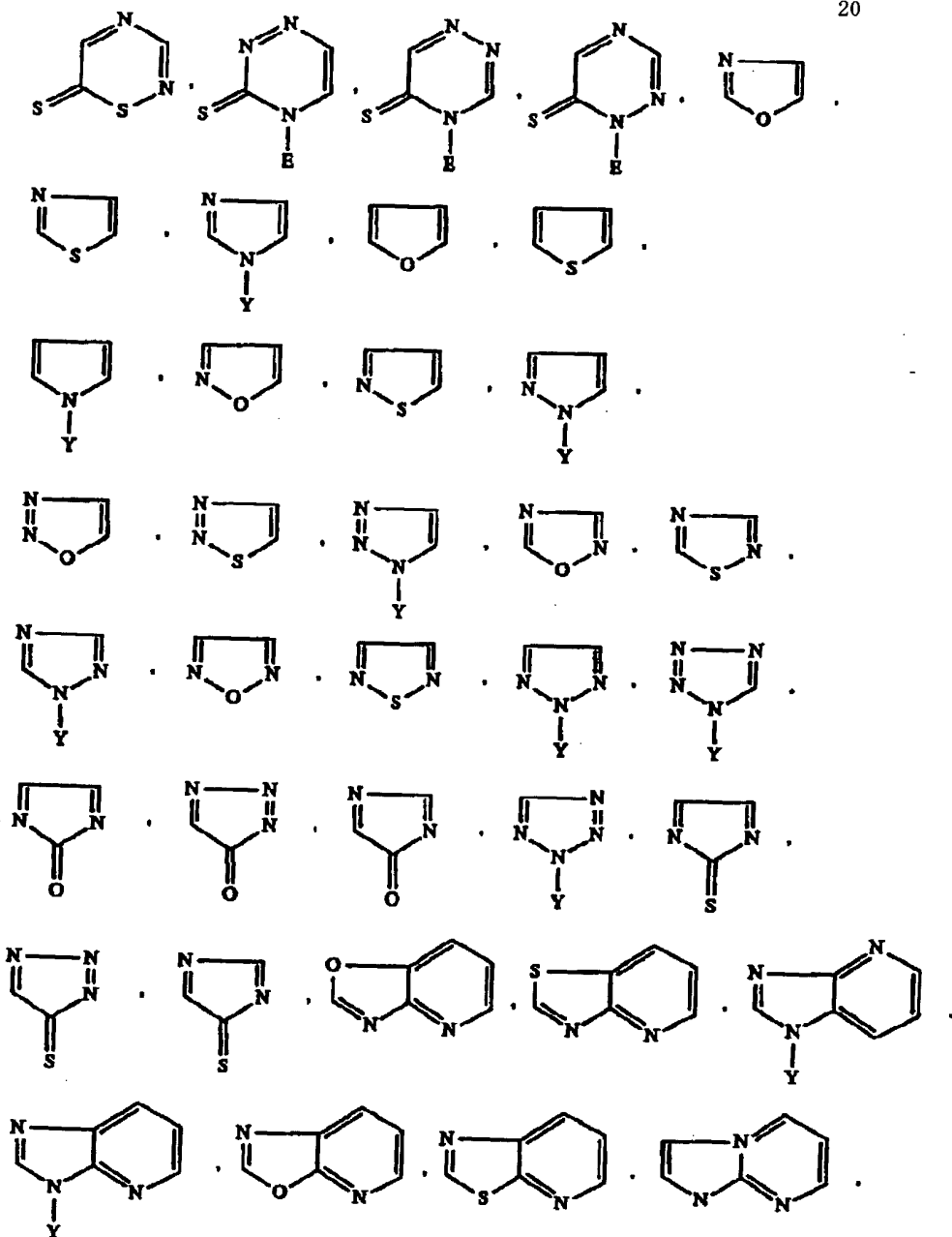
【0017】(4) A の基本環構造が 1 ないし 4 個以下、特に 1 ないし 3 個以下の、とりわけ 1 または 2 個のヘテロ原子、特に 1 ヘテロ原子を有する式 I で表される化合物。

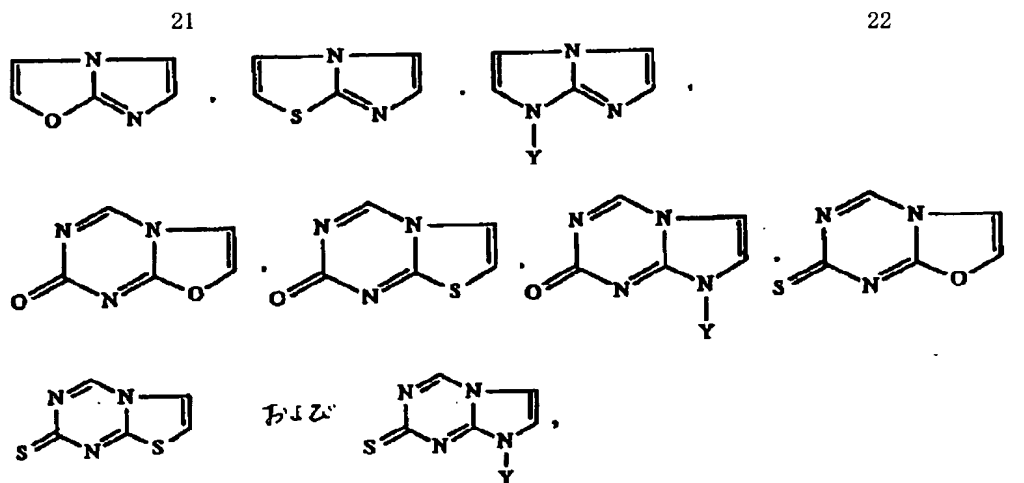
【0018】(5) A の基本環構造が  
 【化10】



19

20





(式中、Eはおおの場合炭素原子数1ないし3のアルキル基を表し、Yはおおの場合水素原子、炭素原子数1ないし3のアルキル基またはシクロプロピル基を表し、ならびにEおよびYは、それぞれ、Aの置換基とはみなされず、Aの基本環構造の一部分とみなされる。)からなる群から選択される式Iで表される化合物。

【0019】(6) Aの基本環構造が、酸素原子、硫黄原子および窒素原子からなる群から選択された1、2または3個のヘテロ原子を有し、基本環構造中のヘテロ原子の1個以下が酸素原子であり、基本環構造中のヘテロ原子の1個以下が硫黄原子であり；特に基本環構造が、酸素原子、硫黄原子および窒素原子からなる群から選択された1、2または3個のヘテロ原子を有し、基本環構造中のヘテロ原子の1個以下が酸素原子または硫黄原子、基本環構造中のヘテロ原子の少なくとも1個が窒素原子である式Iで表される化合物。

【0020】(7) Aがその基本環構造の炭素原子を介して化合物Iの残りの部分と結合している式Iで表される化合物。

【0021】(8) Aが、未置換であるか、またはハロゲン原子、炭素原子数1ないし3のアルキル基、ハロ-炭素原子数1ないし3のアルキル基、炭素原子数1ないし3のアルコキシ基およびハロ-炭素原子数1ないし3のアルコキシ基からなる群から選択された置換基でないし二置換されている；好ましくはAが、未置換であるか、またはハロゲン原子および炭素原子数1ないし3のアルキル基からなる群から選択された置換基でないし二置換されている、式Iで表される化合物。

【0022】(9) Aの基本環構造がピリジル基、1-オキシドピリジニオ基またはチアゾリル基からなる式Iで表される化合物であって；Aの基本環構造がピリジ-3-イル基、1-オキシド-3-ピリジニオ基またはチアゾリー-5-イル基であり；特にAがピリジ-3-イル基、2-ハロピリジ-5-イル基、2, 3-ジハロピリジ-5-イル基、2-炭素原子数1ないし3のアルキルピリジ-5-イル基、1-オキシド-3-ピリジニオ基、2-ハロ-1-オキシド-5-ピリジニオ基、2,

3-ジハロ-1-オキシド-5-ピリジニオ基または2-ハロチアゾル-5-イル基であり；特にAがピリジ-3-イル基、2-ハロピリジ-5-イル基、2-ハロ-1-オキシド-5-ピリジニオ基または2-ハロチアゾル-5-イル基であり；好ましくはAは2-クロロピリジ-5-イル基、2-メチルピリジ-5-イル基、1-オキシド-3-ピリジニオ基、2-クロロ-1-オキシド-5-ピリジニオ基、2, 3-ジクロロ-1-オキシド-5-ピリジニオ基または2-クロロチアゾリー-5-イル基であり；特別に、Aはピリジ-3-イル基、2-クロロピリジ-5-イル基、2-クロロ-1-オキシド-5-ピリジニオ基または2-クロロチアゾリー-5-イル基であり；特にAが2-クロロピリジ-5-イル基、好ましくは2-クロロチアゾリー-5-イル基である式Iで表される化合物。

【0023】(10) Rが、炭素原子数1ないし6のアルキル基、フェニル-炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数3ないし6のシクロアルキル基、炭素原子数3ないし4のアルケニル基または炭素原子数3ないし4のアルキニル基であり；好ましくは炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数3ないし6のシクロアルキル基、炭素原子数3ないし4のアルケニル基または炭素原子数3ないし4のアルキニル基であり；とりわけ炭素原子数1ないし6のアルキル基、フェニル-炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数3ないし4のアルケニル基または炭素原子数3ないし4のアルキニル基であり；特別には、炭素原子数1ないし4のアルキル基、好ましくはメチル基である式Iで表される化合物。

【0024】(11) XがN-NO<sub>2</sub>である式Iで表される化合物。

【0025】(12) Aが、その基本環構造の炭素原子を介して化合物Iの残りの部分と結合しており、および未置換のまたはハロゲン原子および炭素原子数1ないし3のアルキル基から選択された置換基により一置換もしくは二置換されたピリジル基、1-オキシドピリジニオ基またはチアゾリル基を表し、Rは炭素原子数1ないし6のアルキル基、フェニル-炭素原子数1ないし4のアル

ルキル基、炭素原子数3ないし6のシクロアルキル基、炭素原子数3ないし4のアルケニル基もしくは炭素原子数3ないし4のアルキニル基を表し、およびXがN-N<sub>2</sub>またはN-CNを表す、式Iで表される化合物。

【0026】(13) Aが2-クロロピリジ-5-イル基、2-メチルピリジ-5-イル基、1-オキシド-3-ピリジニオ基、2-クロロ-オキシド-5-ピリジニオ基、2, 3-ジクロロ-1-オキシド-5-ピリジニオ基または2-クロロチアゾリ-5-イル基を表し、Rが炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、XがN-N<sub>2</sub>を表す、式Iで表される化合物。

【0027】(14) Aが2-クロロチアゾリ-5-イル基または2-クロロピリジ-5-イル基を表し、Rが炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、XがN-N<sub>2</sub>を表す、式Iで表される化合物。

【0028】本発明の範囲内で特に好ましい式Iで表される化合物は実施例H3およびH4で言及するものである。

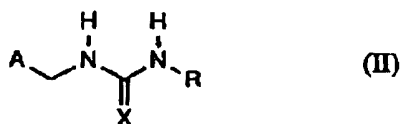
【0029】本発明の範囲内で特別に好ましい化合物は：

(a) 5-(2-クロロピリジ-5-イルメチル)-3-メチル-4-ニトロイミノパーヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジン、(b) 5-(2-クロロチアゾリ-5-イルメチル)-3-メチル-4-ニトロイミノパーヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジン、(c) 3-メチル-4-ニトロイミノ-5-(1-オキシド-3-ピリジニオメチル)パーヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジン、(d) 5-(2-クロロ-1-オキシド-5-ピリジニオメチル)-3-メチル-4-ニトロイミノパーヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジン、および(e) 3-メチル-5-(2-メチルピリジ-5-イルメチル)-4-ニトロイミノパーヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジンである。

【0030】本発明の他の目的は、おのおの場合遊離形態のまたは塩形態である、式Iの化合物または、適当ならばその互変異性体の製造方法であって、

a) 公知であるかまたは相当する公知化合物と同様に製造され得る次式：

【化13】



(式中、A、RおよびXは式Iで定義されたものと同じ意味を表す。)で表される化合物、またはその互変異性体および/または塩と、ホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドとを、好ましくは塩基の存在下またはさらに酸性触媒の存在下で反応させること；あるいは

b) Rが水素原子以外のものを表す式Iで表される化合物または適当ならばその互変異性体および/または塩を

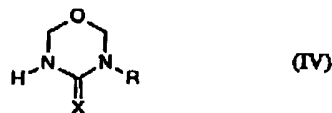
製造するためには、好ましくは塩基の存在下で、Rが水素原子であり、そして例えば変法a)または以下の変法c)に従って得ることのできる式Iで表される化合物、またはその互変異性体および/または塩と、公知であるかまたは相当する公知化合物と同様に製造され得る次式：



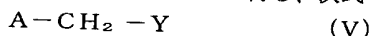
(式中、Rは水素原子を除く式Iで定義されたものと同じ意味を表しおよびYは脱離基を表す。)で表される化合物とを反応させること；あるいは

c) 好ましくは塩基の存在下で、式：

【化14】



(式中、RおよびXは式Iで定義されたものと同じ意味を表す。)で表される化合物、またはその互変異性体および/または塩と、公知であるかまたは相当する公知化合物と同様に製造され得る、次式：



(式中、Aは式Iで定義されたものと同じ意味を表し、およびYは脱離基を表す。)で表される化合物、または適当ならばその互変異性体および/または塩とを反応させること；および/または所望により、上記方法に従ってまたは異なる方法により得ることのできる、おのおの場合遊離形態であるか塩形態である、式Iの化合物またはその互変異性体を、式Iで表される異なった化合物またはその互変異性体に転化すること、上記方法に従って得ることのできる異性体混合物を分離すること、所望の異性体を単離すること、および/または上記方法に従ってまたは異なる方法により得ることのできる、遊離の式Iで表される化合物またはその互変異性体を塩に転化すること、あるいは上記方法に従ってまたは異なる方法により得ることのできる、式Iで表される化合物またはその互変異性体の塩を遊離の式Iで表される化合物またはその互変異性体に、あるいは異なる塩に転化することからなる製造方法である。

【0031】化合物Iの互変異性体および/または塩に対して前述したものは、同様にその互変異性体および/または塩に関して前述および後述の出発物質に適用される。

【0032】前述および後述の反応はそれ自体公知の方法で、例えば適当な溶媒もしくは希釈剤またはそれらの混合物の不在下または、都合良くは存在下で行われ、工程は、必要ならば、冷却して、室温または加熱して、例えばおおよそ-80℃ないし反応混合物の沸点、好ましくはおおよそ-20℃ないしおおよそ+150℃の温度範囲で行われ、そして、必要な場合は密封容器中、圧力下で、不活性ガス雰囲気中でおおよそ/または無水条件



下で行われる。特に有利な反応条件は実施例中に見出すことができる。

【0033】おのおの場合遊離形態または塩形態である、化合物Iまたは、適当ならばその互変異性体の製造に使用される、前述および後述する出発物質は、例えば以下に示す情報による、公知であるか、それ自体公知の方法により製造できるものである。

【0034】変法a)：反応を促進するのに適当である塩基は、例えばアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、水素化物、アミド、アルカノレート、酢酸塩、炭酸塩、ジアルキルアミドまたはアルキルシリルアミド、またはアルキルアミン、アルキレンジアミン、遊離もしくはN-アルキル化飽和もしくは不飽和シクロアルキルアミン、塩基性複素環式化合物類、水酸化アンモニウムおよび炭素環式アミンである。言及され得る例は水酸化ナトリウム、水素化ナトリウム、ナトリウムアミド、ナトリウムメタノレート、炭酸ナトリウム、水素化カリウム、カリウム第三ブタノレート、水酸化カリウム、炭酸カリウム、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムビス(トリメチルシリル)アミド、水素化カルシウム、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリエチレンジアミン、シクロヘキシルアミン、N-シクロヘキシル-N, N-ジメチルアミン、N, N-ジエチルアニリン、ピリジン、4-(N, N-ジメチルアミノ)ピリジン、キヌクリジン、N-メチルモルホリン、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシドならびに1, 5-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセ-5-エン(DBU)である。

【0035】触媒量で使用される、反応を促進するための適当な酸触媒は例えば、化合物Iによる酸付加塩を形成するのに適当である上述したものである。

【0036】反応体はそのまま互いに、すなわち溶媒または希釈剤を添加せずに、例えば溶融体で反応させ得る。しかしながら、多くの場合において、不活性な溶媒もしくは希釈剤またはその混合物を添加することが有利である。言及され得るそのような溶媒または希釈剤の例は、芳香族、脂肪族および脂環式炭化水素およびハロ炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、プロモベンゼン、石油エーテル、ヘキサン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタンまたはテトラクロロエタン；エステル、例えば酢酸エチル；エーテル、例えば、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、第三ブチルメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジメトキシジエチルエーテル、テトラヒドロフランまたはジオキサン；ケトン、例えば、アセトン、メチルエチルケトンまたは

メチルイソブチルケトン；アルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコールまたはグリセロール；アミド、例えばN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンまたはヘキサメチルリン酸トリアミド；ニトリル、例えば、アセトニトリルまたはプロピオニトリル；スルホキシド、例えばジメチルスルホキシドである。反応が塩基の存在下で行われる場合、過剰に使用される塩基、例えばトリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリンまたはN, N-ジエチルアニリンは溶媒または希釈剤として作用し得る。反応が酸触媒の存在下で行われる場合は、過剰に使用される酸、例えば、未置換のまたはハロゲン置換のような置換された、蟻酸、酢酸またはプロピオン酸等の炭素原子数1ないし4のアルカンカルボン酸のような強有機酸もまた、溶媒または希釈剤に使用され得る。

【0037】反応は約0℃ないし約+180℃、好ましくは約+10℃ないし約+130℃の温度範囲で、多くの場合室温および反応混合物の還流温度の間の範囲で有利に行われる。

【0038】所望ならば、反応中に形成される反応水は水分離器の助けにより、共沸蒸留によりまたは適当な分子篩により除去できる。

【0039】変法b)：化合物III中の適当な脱離基Yは、例えば、ヒドロキシ基、炭素原子数1ないし8のアルコキシ基、ハロー炭素原子数1ないし8のアルコキシ基、炭素原子数1ないし8のアルカノイルオキシ基、メルカプト基、炭素原子数1ないし8のアルキルチオ基、ハロー炭素原子数1ないし8のアルキルチオ基、炭素原子数1ないし8のアルカンスルホニルオキシ基、ハロー炭素原子数1ないし8のアルカンスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基およびハロゲン原子である。

【0040】HYの脱離を促進するための適当な塩基は、例えば変法a)に示したタイプのものである。

【0041】反応体はそのまま互いに、すなわち溶媒または希釈剤を添加せずに、例えば溶融体で反応させ得る。しかしながら、多くの場合において、不活性な溶媒もしくは希釈剤またはその混合物を添加することが有利である。言及され得るそのような溶媒または希釈剤の例は、芳香族、脂肪族および脂環式炭化水素およびハロ炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、プロモベンゼン、石油エーテル、ヘキサン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタンまたはテトラクロロエタン；エステル、例えば酢酸エチル；エーテル、例えば、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、第三ブチルメチルエーテル、エチレングリコールモノメチ

ルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジメトキシジエチルエーテル、テトラヒドロフランまたはジオキサン；ケトン、例えば、アセトン、メチルエチルケトンまたはメチルイソブチルケトン；アルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコールまたはグリセロール；アミド、例えばN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンまたはヘキサメチルリン酸トリアミド；ニトリル、例えば、アセトニトリルまたはプロピオニトリル；スルホキシド、例えばジメチルスルホキシドである。反応が塩基の存在下で行われる場合、過剰に使用される塩基、例えばトリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリンまたはN, N-ジエチルアニリンは溶媒または希釈剤として作用し得る。

【0042】反応は約0℃ないし約+180℃、好ましくは約+10℃ないし約+130℃の温度範囲で、多くの場合室温および反応混合物の還流温度の間の範囲で有利に行われる。

【0043】変法c)：化合物Vにおける適当な脱離基Yは、例えば変法b)に記載したタイプのものである。

【0044】HYの脱離を促進するための適当な塩基は、例えば変法a)に示したタイプのものである。

【0045】反応体はそのまま互いに、すなわち溶媒または希釈剤を添加せずに、例えば溶融体で反応させ得る。しかしながら、多くの場合において、不活性な溶媒もしくは希釈剤またはその混合物を添加することが有利である。適当な溶媒または希釈剤は例えば変法b)に示したタイプのものである。

【0046】反応は約-20℃ないし約+180℃、好ましくは約+10℃ないし約+100℃の温度範囲で、多くの場合室温および反応混合物の還流温度の間の範囲で有利に行われる。

【0047】変法c)の方法における抽出物として使用される、おのおの場合遊離形態または塩形態である化合物IVおよびその互変異性体は新規でありおよびまた本発明の部分を形成するものでもある。本発明の範囲内における特に好ましい化合物は実施例H1およびH2で言及されている式IVの化合物およびその互変異性体である。

【0048】本発明はまた、おのおの場合遊離形態または塩形態である、式IVで表される化合物およびその互変異性体の製造方法、例えば、

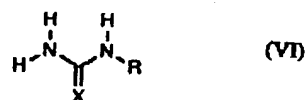
d) 公知であるかまたは相当する公知化合物と同様に製造され得る次式：

【化15】

(15)

特開平6-183918

28



(式中、RおよびXは式Iで定義されたものと同じ意味を表す。)で表される化合物、またはその互変異性体および/またはそれらの塩と、ホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドとを、例えば、式IIで表される化合物またはその互変異性体および/または塩と、ホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドとの反応についての変法a)の下に記載された相当する方法と同様に反応させること；あるいは

e) Rが水素原子以外のものを表す式IVで表される化合物またはその互変異性体および/または塩を製造するために、例えば変法d)に従って得ることができ、Rが水素原子である式IVで表される化合物、またはその互変異性体および/または塩と、公知であるかまたは相当する公知化合物と同様に製造され得る次式：



(式中、Rは水素原子を除く式Iで定義されたものと同じ意味を表しおよびYは脱離基を表す。)で表される化合物とを、例えば式Iで表される化合物適当ならばその互変異性体および/または塩と式IIIで表される化合物との反応についての変法b)の下に記載された相当する方法と同様に反応させること；および/または所望により上記方法に従ってまたは異なる方法により得ることのできる、おのおの場合遊離形態であるか塩形態である、式IVで化合物またはその互変異性体を、式IVで表される異なった化合物またはその互変異性体に転化すること、上記方法に従って得ることのできる異性体混合物を分離すること、所望の異性体を単離すること、および/または上記方法に従ってまたは異なる方法により得ることのできる、遊離の式IVで表される化合物またはその互変異性体を塩に転化すること、あるいは上記方法に従ってまたは異なる方法により得ることのできる、式IVで表される化合物またはその互変異性体の塩を遊離の式IVで表される化合物またはその互変異性体に、あるいは異なる塩に転化することからなる、製造方法にも関する。

【0049】上記方法に従ってまたは異なる方法により得ることの可能な化合物IまたはIVは、それ自体公知の方法で本発明による(a)異なった置換基(類)によって慣用の方法による出発化合物IまたはIVの置換基の1以上を置換することによって、異なった化合物IまたはIVに転化できる。

【0050】未置換の基Aを持つ式Iの場合、例えば置換基を基A中に導入でき、あるいは置換された基Aをもつ式Iの場合、例えば基Aの置換基は他の置換基と置換することができる。

【0051】それらの本発明の目的に適当なものから選択された、反応条件および出発物質に依存して、一つの

反応段階において一つの置換基のみを本発明の異なる置換基によって置換することが可能であり、または同じ反応段階で幾つかの置換基を本発明の他の置換基により置換することができる。

【0052】化合物IまたはIVの塩はそれ自体公知の方法で製造できる。例えば、化合物IまたはIVの酸付加塩を、適当な酸または適当なイオン交換試薬でそれら进行处理することにより得られ、および塩基との塩は適当な塩基または適当なイオン交換試薬でそれら进行处理することにより得ることができる。

【0053】化合物IまたはIVの塩は、慣用の方法で遊離の化合物IまたはIVに転化でき、例えば、酸付加塩を適当な塩基試薬または適当なイオン交換試薬と処理することにより、そして塩基との塩を例えば適当な酸または適当なイオン交換樹脂で処理することにより転化できる。

【0054】化合物IまたはIVの塩はそれ自体公知の方法で変換されて化合物IまたはIVの別の塩が得られ得る。例えば、酸付加塩は、無機酸例えば塩酸の塩を適当な金属塩例えば酸のナトリウム、バリウムまたは銀塩、例えば酢酸銀を用いて、例えば塩化銀を形成する無機塩が不溶性であり、そのため反応混合物から分離する適当な溶媒中で処理することにより、別の酸付加塩に転化され得る。

【0055】操作および反応条件に応じて、塩形態特性をもつ化合物IおよびIVは遊離の形態または塩の形態で得られる。

【0056】おのおの場合において遊離形態または塩の形態にある化合物IおよびIVは、例えば分子中に存在する不斉炭素原子の数や絶対および相対立体配置に応じて、および／または分子中に存在する非芳香族性二重結合の立体配置に応じて、可能である異性体の1つの形態で、またはこれらの混合物として、純粋異性体、例えば対掌体および／またはジアステレオマーの形態で、または異性体混合物例えばエナンチオマー混合物、例としてラセミ体、ジアステレオマー混合物またはラセミ体混合物として存在し得る。本発明は純粋な異性体および全ての可能な異性体混合物に関し、そして個々の場合において立体化学の詳細が特に言及されていない場合でさえも、前述および後述のそれぞれの場合に応じて理解されるべきである。

【0057】出発物質および手順の選択に応じた方法またはその他の経路により得られ得る化合物IまたはIVのジアステレオマー混合物およびラセミ混合物は、成分の物理化学的相違に基づいて公知方法で、例えば、分別結晶、蒸留および／またはクロマトグラフィーにより分離されて、純粋なジアステレオマーまたはラセミ体が得られる。

【0058】このように得られるエナンチオマー混合物、例えばラセミ体は光学的対掌体を得るための公知方

法、例えば光学活性溶媒からの再結晶、キラル吸着剤上のクロマトグラフィー、例えばアセチルセルロース上での高圧液体クロマトグラフィー (HPLC) により、適当な微生物を使用し、特異的固定化酵素で切断することにより、包接化合物の形成を介し、例えばそこでは1種のエナンチオマーのみが錯体化されるキラルクラウンエーテルを用いて分解され得るか、または例えば塩基性末端物質ラセミ体を光学活性の酸、例えばカルボン酸例えばショウノウ酸、酒石酸またはリンゴ酸、またはスルホン酸例えばショウノウスルホン酸と反応させることによりジアステレオマー塩に転化することにより、例えばそれらの溶解特性と異なることに基づく分別結晶により、上で得られたジアステレオマー混合物を分解して、所望のエナンチオマーがそれらに作用する適当な試薬、例えば塩基性試薬により遊離され得るジアステレオマーが得られる。

【0059】純粋なジアステレオマーまたはエナンチオマーは、適当な異性体混合物を分離することによるだけでなく、ジアステレオ選択またはエナンチオ選択合成の一般的公知方法、例えば立体化学的に適当である抽出物を用いて本発明に係る操作を行うことによっても、本発明に従って得られ得る。

【0060】個々の成分の生物学的活性が異なるならば、各々の場合において生物学的により活性な異性体、例えばエナンチオマーまたはジアステレオマー、または異性体混合物、例えばエナンチオマー混合物またはジアステレオマー混合物を単離または合成することが有利である。

【0061】各々の場合において遊離形態または塩の形態にある化合物IまたはIVはまたそれらの水和物の形態で得られ、および／またはその他の溶媒、例えば固体形態に結晶化するのに使用され得るものを包含し得る。

【0062】本発明は、出発物質または方法のいずれかの所望の工程で得られる中間体から出発し、全てのまたはいくつかの残りの工程が実施され、あるいは出発物質が、それらの誘導体または塩および／またはそのラセミ体もしくは対掌体の形態で使用され、または特に、反応条件下で形成される、方法の全ての態様に関する。

【0063】本発明の方法で使用される、おのおの場合遊離形態または塩形態である出発物質および中間体は好ましくは特に重要であると最初に記載した化合物から、またはその塩から導かれるものである。

【0064】特に、本発明は実施例H1ないしH4に記載された製造方法に関する。

【0065】本発明はさらに、新規なものであり、および化合物Iまたはその塩の製造のために本発明に従って使用される、おのおの場合、遊離形態または塩形態である出発物質および中間体、化合物I (特に、化合物IVに適用する) の製造のための出発物質および中間体としてのその製造方法および使用方法に関する。

【0066】本発明に係る化合物Iは有害生物防除の分野において温血動物、魚類および植物に十分許容性がある一方、非常に好ましい殺生物スペクトルをもち、低い割合において使用したときでさえも、予防的におよび／または治療的に使用される場合に重要である有効成分である。本発明に係る有効成分は、式Iで表される化合物は通常感受性種およびまた耐性種の全てのまたは個々の成長段階の昆虫のような動物の有害生物に有効である。本発明に係る有効成分の殺虫作用は直接的に、即ち有害生物を直ちに殺害または、例えば脱皮期に際して、ほんの数時間後殺害すること、あるいは間接的に、例えば減少した産卵および／または低下した孵化率によってそれを明示でき、それは少なくとも50ないし60%の死滅率に相当する良好な活性である。

【0067】上記の有害生物は以下のものを包含する：鱗翅目から、アクレリス(*Acleris*)種、アドキシフィエス(*Adoxophyes*)種、アエゲリア(*Aegeria*)種、アグロチス(*Agrotis*)種、アラバマ・アルギラシアエ(*Alabama argillaceae*)種、アミロイス(*Amylois*)種、アンチカルジア・ゲマタリス(*Anticarsia gemmatalis*)種、アルチプス(*Archips*)種、アルギロタエニア(*Argyrotaenia*)種、オートグラファ(*Autographa*)種、ブセオラ・フスカ(*Busseola fusca*)種、カドラ・カウテラ(*Cadra cautella*)種、カルポシナ・ニッポネンシス(*Carposin nipponensis*)種、チロ(*Chilo*)種、コリストネウラ(*Choristoneura*)種、クリジア・アムビグエラ(*Clysia ambiguella*)種、クナファロクロシス(*Cnaphalocrocis*)種、クネファシア(*Cnephasia*)種、コチリス(*Cochylis*)種、コレオフォアラ(*Coleophora*)種、クロンドロミア・ビノタリス(*Crocidolomia binotalis*)種、クリプトフレビア・レウコトレタ(*Cryptophlebia leucotreta*)種、サイディア(*Cydia*)種、ディアトラエ(*Diatraea*)種、ディパロプシス・カスターネア(*Diparopsis castanea*)種、エアリアス(*Earias*)種、エフェスチア(*Ephestia*)種、エウコスマ(*Eucosma*)種、エウポエシリア・アムビグエラ(*Eupoecilia ambiguella*)種、エウプロクチス(*Euproctis*)種、エウキソア(*Euxoa*)種、グラフォリタ(*Grapholita*)種、ヘディア・ヌビフェラナ(*Hedya nubiferana*)種、ヘリオチス(*Heliothis*)種、ヘルラ・ウンダリス(*Hellula undalis*)種、ハイファントリア・クネア(*Hyphantria cunea*)種、ケイフェリア・リコペルシセラ(*Keiferia lycopersicella*)種、ロイコプテラ・サイテラ(*Leucoptera scitella*)種、リソコレチス(*Lithocolletus*)種、ロベシア・ボツラナ(*Lobesia botrana*)種、リマントリア(*Lymantria*)種、リオネチア(*Lyonetia*)種、マラコソマ(*Malacosoma*)種、マメストラ・ブラシカエ(*Mamestra brassicae*)種、マンデユカ・セクスタ(*Manduca sexta*)種、オペロフテラ(*Operophtera*)種、オストリニア・ヌビラリス(*Ostrinia nubilalis*)種、パムメネ(*Pammene*)種、パンデミス(*Pandemis*)種、パノリス・フラメア(*Panolis flammea*)種、ペクチノフオラ・ゴシピエラ(*Pectino*

phora gossypiella)、フソリマエ・オペルキュレラ(*Plutella xylostella*)種、ピアリス・ラパエ(*Pieris rapae*)種、ピアリス(*Pieris*)種、ブルテラ・キシロステラ(*Plutella xylostella*)種、ブレイス(*Prays*)種、シルポファガ(*Scirpophaga*)種、セサミア(*Sesamia*)種、スパルガノチス(*Sparganothis*)種、スポドプテラ(*Spodoptera*)種、シナンテドン(*Synanthedon*)種、サウメトポエア(*Thaumetopoea*)種、トルトリックス(*Tortrix*)種、トリコプシニア・ニ(*Trichoplusia ni*)種、およびイポノメウタ(*Yponomeuta*)種；鞘翅目から、例えば、アグリオテス(*Agriotes*)種、アントノムス(*Anthonomus*)種、アトマリア・リネアリス(*Atomaria linearis*)種、チャエトクネマ・チビアリス(*Chaetocnema tibialis*)種、コスモポリテス(*Cosmopolites*)種、クルクリオ(*Curculio*)種、デルメステス(*Dermestes*)種、ジアプロチカ(*Diabrotica*)種、エピラクナ(*Epilachna*)種、エレムヌス(*Eremnus*)種、レプチノタルサ・デセムリネアタ(*Leptinotarsa decemlineata*)種、リッソルホプツルス(*Lissorhoptrus*)種、メロンサ(*Melolontha*)種、オリカエフィルス(*Oryzaephilus*)種、オチオリンクス(*Otiorhynchus*)種、フリクチヌス(*Phlyctinus*)種、ポピリア(*Popillia*)種、サイリオデス(*Psylliodes*)種、リゾベルサ(*Rhizopertha*)種、スカラベイダエ(*Scarabeidae*)種、シトフィラス(*Sitophilus*)種、シトツロガ(*Sitotroga*)種、テネブリオ(*Tenebrio*)種、トリボリウム(*Tribolium*)種、およびトロゴテルマ(*Trogoderma*)種；多翅目から、例えばブラタ(*Blatta*)種、ブラテラ(*Blattella*)種、グリロタルパ(*Gryllotalpa*)種、レウコファエ・マデラアエ(*Leucophaea maderae*)種、ロクスタ(*Locusta*)種、ペリプラネタ(*Periplaneta*)種、およびシストセルカ(*Schistocerca*)種、シロアリ目から、例えば、レチクリテルメス(*Reticulitermes*)種、チャタテムシ目から、例えば、リボスセリス(*Liposcelis*)種、シラミ目から、例えば、ハエマトピヌス(*Haematopinus*)種、リノグナス(*Linognathus*)種、ペディクルス(*Pediculus*)種、ペムフィグス(*Pemphigus*)種、フィロキセラ(*Phylloxera*)種；ハジラミ目から、例えば、ダマリネア(*Damalinea*)種、およびトリコデクテス(*Trichodectes*)種；アザミウマ目から、例えば、フランクリニエラ(*Frankliniella*)種、ヘルシノスリップス(*Hercinothrips*)種、タエニオスリップス(*Taeniothrips*)種、スリップス・パルミ(*Thrips palmi*)種、スリップス・タバシ(*Thrips tabaci*)種、およびサイルトスリップス・アウランチ(*Scirtothrips aurantii*)種；異翅亜目から、例えば、シメックス(*Cimex*)種、ジスタンチエラ・セオブロマ(*Distantiella theobroma*)種、ダイスデルクス(*Dysdercus*)種、エウチスツス(*Euchistus*)種、エウリョガステル(*Eurygaster*)種、レプトコリス(*Leptocoris*)種、ネザラ(*Nezara*)種、ピエスマ(*Piesma*)種、ロドニウス(*Rhodnius*)種、サルベルゲラ・シングラリス(*Sahlbergella singularis*)種、スコチノファラ(*Scotinophara*)種、お

よびトリアトマ(*Triatoma*)種;同翅亜目から、例えば、アレウロスリックス・フロックス(*Aleurothrix floccosus*)、アレイロデス・ブラシカエ(*Aleyrodes brassicae*)、アオニディエラ(*Aonidiella*)種、アフィディダエ(*Aphididae*)、アフィス(*Aphis*)種、アスピジオツス(*Aspidiotus*)種、ベミシア・タバシ(*Bemisia tabaci*)、セロプラステル(*Ceroplaster*)種、クリソンファルス・アオニディウム(*Chrysomphalus aonidium*)、クリソムファルス・ディクチヨスペルミ(*Chrysomphalus dictyospermi*)、コッカス・ヘスペリデウム(*Coccus hesperidum*)、エンポアスカ(*Empoasca*)種、エリオソマ・ラリゲルム(*Eriosoma larigerum*)、エリスロネウラ(*Erythroneura*)種、ガスカルディア(*Gascardia*)種、ラオデルファクス(*Laodelphax*)種、レカニウム・コルニ(*Lecanium corni*)、レピドサフェス(*Lepidosaphes*)種、マクロシフス(*Macrosiphus*)種、マイズス(*Myzus*)種、ネフォテチックス(*Nephotettix*)種、ニラバルヴァタ(*Nilaparvata*)種、パラトリア(*Paratoria*)種、ペムフィグス(*Pemphigus*)種、プラノコッカス(*Planococcus*)種、シュエダウラカスピス(*Pseudaulacaspis*)種、シュードコッカス(*Pseudococcus*)種、プシラ(*Psylla*)種、プルヴィナリア・アエチオピカ(*Pulvinaria aethiopica*)、クアドラスピディオツス(*Quadraspidiotus*)種、ロパロシフム(*Rhopalosiphum*)種、サイセチア(*Saissetia*)種、スカフォイデウス(*Scaphoideus*)種、シザフィス(*Schizaphis*)種、シトビオン(*Sitobion*)種、トリアレウロデス・ヴァポラリオルム(*Trialetrodes vaporariorum*)、トリオザ・エリトリアエ(*Trioza erytreae*)およびウナスピス・シトリ(*Unaspis citri*) ;膜翅目から、例えば、アクロミルメックス(*Acromyrmex*)、アッタ(*Atta*)種、セフス(*Cephus*)種、ディプリオン(*Diprion*)種、ディプリオニダエ(*Diprionidae*)、ジリピニア・ポリトマ(*Gilpinia polytoma*)、ホプロカムバ(*Hoplocampa*)種、ラシウス(*Lasius*)種、モノモリウム・ファラオニス(*Monomorium pharaonis*)、ネオディプリオン(*Neodiprion*)種、ソレノプシス(*Solenopsis*)種、およびヴェスパ(*Vespa*)種 ;双翅目から、例えば、アエデス(*Aedes*)種、アンセリゴナ・ソカタ(*Antherigona soccata*)、ビビオ・ホルツラヌス(*Bibio hortulanus*)、カリフォラ・エリスロセファラ(*Calliphora erythrocephala*)、セラチチス(*Ceratitis*)種、クリソミア(*Chrysomyia*)種、クレックス(*Culex*)種、クテレブラ(*Cuterebra*)種、ダカス(*Dacus*)種、ドロソフィラ・メラノガステル(*Drosophila melanogaster*)、ファニア(*Fannia*)種、ガストロフィルス(*Gastrophilus*)種、グロシナ(*Glossina*)種、ハイポデルマ(*Hypoderma*)種、ハイポボスカ(*Hyppobosca*)、リリオマイザ(*Liriomyza*)種、ルシリア(*Lucilia*)種、メラナグロマイザ(*Melanagromyza*)種、ムスカ(*Musca*)種、オエスツルス(*Oestrus*)種、オルセオリア(*Orseolia*)種、オシネラ・フリト(*Oscinella frit*)、ペゴマイア・ヨシヤミ(*Pegomyia hy*

oscyami)、フォルビア(*Phorbia*)種、ラゴレチス・ポモネラ(*Rhagoletis pomonella*)、シアラ(*Sciara*)種、ストモキシス(*Stomoxys*)種、タバヌス(*Tabanus*)種、タニア(*Tannia*)種、およびチブラ(*Tipula*)種 ;ノミ目から、例えば、セラトフィルス(*Ceratophyllus*)種、キセノプシラ・チェオピス(*Xenopsylla cheopis*)、およびシラミ目から、例えば、レピスマ・サッカリナ(*Lepisma saccharina*)。

【0068】本発明による有効成分は、特に植物、とりわけ農業、園芸および森林における有用植物および鑑賞植物、あるいは果実、花、葉、茎、塊茎または根等のそのような植物の部分において生ずる上述したタイプの有害生物を防除し、即ち阻止または死滅させ、ある場合には、これらの有害生物に対して、植物の新しく形成された部分でさえも未だ保護される。

【0069】目標作物として適当なものは次のものである :特に、穀類(小麦、大麦、ライ麦、オート麦、米、トウモロコシまたはソルガム) ;ビート(砂糖および飼料用ビート) ;果実例えば梨状果、核果および軟果実(リンゴ、梨、プラム、桃、アーモンド、サクランボ、またはイチゴ、ラズベリーおよびブラックベリーのようなベリー) ;マメ科植物(ソラ豆、レンズ豆、エンドウ豆または大豆) ;油用植物(アブラナ、マスタード、ポピー、オリーブ、サンフラワー、ココナッツ、ヒマシ油植物、ココア豆または落花生) ;ウリ科植物(カボチャ、キュウリまたはメロン) ;繊維植物(綿、亜麻、大麻または黄麻) ;橙属植物(オレンジ、レモン、グレープフルーツまたはタンジェリン) ;野菜(ホウレンソウ、レタス、アスパラガス、キャベツ、ニンジン、玉葱、トマト、馬鈴薯またはピーマン) ;クスノキ科(アボガド、シナモンまたは樟脳) ;および、タバコ、ナッツ、コーヒー、ナス、サトウキビ、茶、コショウ、ブドウの木、ホップ、パショウおよび天然ゴム植物、ならびに観賞植物。

【0070】本発明による有効成分は特に、野菜、トウモロコシ、果実、米および大豆作物におけるアフィス・クラシヴオラ(*Aphis craccivora*)、ベミシア・タバシ(*Bemisia tabaci*)、ディアブロティカ・バルテアタ(*Diabrotica balteata*)、ヘリオシス・ヴィレセンス(*Heliothis virescens*)、マイザス・パーシカエ(*Myzus persicae*)、ネホテチックス・シンクチセプス(*Nephotettix cincticeps*)およびニラバルヴァタ・ルゲンス(*Nilaparvata lugens*)を防除するのに適当である。

【0071】本発明に係る有効成分に対するその他の適用分野は、上述したタイプの有害生物に対する貯蔵製品および貯蔵物資ならびに材料の保護であり、そして衛生領域では、特に愛玩動物および生産的家畜の保護においてである。

【0072】本発明はそのためまた、全てのものが本発明に係る有効成分の少なくとも1つを含みおよびそれら

は意図する目的および使用する環境によって選ばれる有害生物防除剤例えば、乳剤原液、懸濁原液、直接噴霧可能な、または希釈可能な溶液、塗布可能ペースト、希釈乳剤、水和剤、水溶剤、散剤、粉剤、粒剤または例えば、ポリマー物質によるカプセル化剤のようなものにも関する。

【0073】これらの組成物では、純粋な有効成分例えば特定の粒子の大きさを持つ固体有効成分としてまたは、好ましくは、製材技術で慣用に使用される助剤例えば溶媒もしくは固体担体のような増量剤または表面活性化合物（界面活性剤）、の少なくとも1種と共に一緒に使用される。

【0074】適当な溶媒を以下に示す：芳香族炭化水素、好ましくはアルキルベンゼンの炭素原子数8ないし12の留分、例えばキシレン混合物またはアルキル化ナフタレン、脂肪族もしくは脂環式炭化水素例えばシクロヘキサン、パラフィン、テトラヒドロナフタレン、アルコール例えばエタノール、プロパノールまたはブタノール、およびグリコールならびにそれらのエーテルおよびエステル例えばプロピレングリコール、ジプロピレングリコールエーテル、エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、ケトン例えばシクロヘキサノン、イソホロンもしくはジアセタノールアルコール、強極性溶媒例えばN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドまたはN、N-ジメチルホルムアミド、水、エポキシ化もしくは非エポキシ化ナタネ油、ヒマシ油、ココナッツ油または大豆油のようなエポキシ化もしくは非エポキシ化植物油およびシリコーン油。

【0075】例えば、粉剤および分散性粉末に使用される固体担体は通常、方解石、タルク、カオリン、モンモリロナイトまたはアタパルジャイトのような天然鉱物である。物性を改良するために、高分散ケイ酸または高分散吸収性ポリマーを加えることも可能である。適当な粒状化吸着性担体は多孔性型のもので、例えば軽石、破壊レンガ、セピオライトまたはベントナイトであり、または非吸収性担体は例えば、方解石または砂のような物質である。さらに非常に多くの粒状化した無機質および有機質の物質、例えば特にドロマイトまたは粉状化植物残骸を使用し得る。

【0076】製剤化すべき有効成分の性質によるが、適当な表面活性化合物は良好な乳化性、分散性、および湿潤性を有する非イオン性、カチオン性および／またはアニオン性界面活性剤である。上記の界面活性剤は単なる例示と見なされる：製剤分野で慣用的に使用され、本発明に適当である多くの他の界面活性剤が専門家の文献に記載されている。

【0077】適当な非イオン性界面活性剤は、主に脂肪族または脂環式アルコール、または飽和または不飽和脂肪酸およびアルキルフェノールのポリグリコールエーテル誘導体であり、該誘導体は3ないし30個のグリコー

ルエーテル基、（脂肪族）炭化水素基に8ないし20個の炭素原子、そしてアルキルフェノールのアルキル基に6ないし18個の炭素原子を含む。他の適当な非イオン性界面活性剤は、ポリエチレンオキシドとポリプロピレングリコール、エチレンジアミノポリプロピレングリコールおよびアルキル鎖中に1ないし10個の炭素原子を含むアルキルポリプロピレングリコールとの水溶性付加物であり、その付加物は20ないし250個のエチレングリコールエーテル基および10ないし100個のプロピレングリコールエーテル基を含む。これらの化合物は通常プロピレングリコール単位当たり1ないし5個のエチレングリコール単位を含む。記載し得る非イオン性界面活性剤の例は、ノニルフェノールポリエトキシエタノール、ヒマシ油ポリグリコールエーテル、ポリプロピレン／ポリエチレンオキシド付加物、トリブチルフェノキシポリエトキシエタノール、ポリエチレングリコールおよびオクチルフェノキシポリエトキシエタノールである。他の適当な物質はポリオキシエチレンソルビタンの脂肪酸エステル、例えばポリオキシエチレンソルビタントリオレートである。

【0078】カチオン性界面活性剤は、好ましくはN-置換基として少なくとも一つの炭素原子数8ないし22のアルキル基と他の置換基として未置換またはハロゲン化低級アルキル基、ベンジル基、またはヒドロキシ低級アルキル基とを含む第四アンモニウム塩である。該塩は好ましくはハロゲン化物、メチル硫酸塩またはエチル硫酸塩の形態にあり、例えばステアリルトリメチルアンモニウムクロリドまたはベンジルジ（2-クロロエチル）エチルアンモニウムブロミドである。

【0079】適当なアニオン性界面活性剤は、いわゆる水溶性石鹸および水溶性合成界面活性化合物のいずれかである。適当な石鹸は高級脂肪酸（C<sub>10</sub>～C<sub>22</sub>）のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、または未置換または置換のアンモニウム塩、例えば、オレイン酸またはステアリン酸あるいは、例えばココナッツ油または獣脂から得られる天然脂肪酸混合物のナトリウムまたはカリウム塩である。言及され得る他の界面活性剤は脂肪酸メチルタウリン塩である。しかしながら、合成界面活性剤、特に脂肪酸スルホネート、脂肪酸サルフェート、スルホン化ベンズイミダゾール誘導体、またはアルキルアリアルスルホネートが更に頻繁に使用される。脂肪酸スルホネートまたはサルフェートは通常アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩あるいは未置換または置換されたアンモニウム塩の形態にあり、そして一般にアシル基のアルキル部分を包含する炭素原子数8ないし22のアルキル基を含み、例えばリグノスルホン酸、ドデシルサルフェートまたは天然脂肪酸から得られる脂肪アルコールサルフェートの混合物のナトリウムまたはカルシウム塩である。これらの化合物はまた、硫化エステル化およびスルホン酸化脂肪アルコール／エチレンオキシド付加物の塩も含

む。スルホン化ベンズイミダゾール誘導体は、好ましくは二つのスルホン酸基と約8ないし22の炭素原子を含む一つの脂肪酸基とを含む。アルキルアリアルスルホネートの例は、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジブチルナフタレンスルホン酸またはナフタレンスルホン酸/ホルムアルデヒド縮合生成物のナトリウム、カルシウムまたはトリエタノールアミン塩である。適当なホスフェート、例えばp-ノニルフェノールと4ないし14モルのエチレンオキシドとの付加物のリン酸エステルの塩またはリン脂質も適当である。

【0080】該組成物は通常、有効成分を0.1ないし99%、好ましくは0.1ないし95%、固体または液体助剤を1ないし99.9%、好ましくは5ないし99.9%、そして一般に界面活性剤となりうるものを0ないし25%、好ましくは0.1ないし25%（%はそれぞれの場合重量を示す）を含む。市販品としては原液組成物がより好ましいが、最終消費者は、通常は、有効成分の濃度が相当低濃度である希釈組成物を使用する。好ましい組成物は特に以下の組成を有する（%はすべて重量に基づく）：

#### 乳剤原液

有効成分： 1ないし90%、好ましくは5ないし20%

界面活性剤： 1ないし30%、好ましくは10ないし20%

液体担体： 5ないし98%、好ましくは70ないし85%

#### 粉剤

有効成分： 0.1ないし10%、好ましくは0.1ないし1%

固体担体： 99.9ないし90%、好ましくは99.9ないし99%

#### 懸濁原液

有効成分： 5ないし75%、好ましくは10ないし50%

水： 94ないし24%、好ましくは88ないし30%

界面活性剤： 1ないし40%、好ましくは2ないし30%

#### 水和剤

有効成分： 0.5ないし90%、好ましくは1ないし80%

界面活性剤： 0.5ないし20%、好ましくは1ないし15%

固体担体： 5ないし95%、好ましくは15ないし98%

#### 粒剤

有効成分： 0.5ないし30%、好ましくは3ないし15%

固体担体： 99.5ないし70%、好ましくは97な

いし85%

【0081】本発明に係る組成物の活性は、他の殺虫剤有効成分の添加により、かなり拡大しおよび与えられた環境に適合できる。添加される可能な有効成分は例えば、有効成分の以下の種類から示されるものである：有機リン化合物、ニトロフェノールおよびその誘導体、ホルムアミジン、尿素、カーバメート、ピレスロイド、塩素炭化水素およびバチラス・スリンギエンシス製剤。本発明の組成物はまた他の固体または液体助剤、例えばエポキシ化、非エポキシ化植物油（例えばエポキシ化ココナツ油、ナタネ油または大豆油）のような安定剤、シリコン油のような消泡剤、防腐剤、粘度調節剤、結合剤、および/または粘着付与剤ならびに肥料または特別な効果を得るための他の有効成分例えば、殺ダニ剤、殺バクテリア剤、殺菌剤（fungicide）、線虫駆除剤、軟体動物駆除剤または選択性除草剤を含有してもよい。

【0082】本発明の組成物は公知の方法、例えば助剤なしで、固体有効成分を粉砕、篩分けおよび/または圧縮することにより、例えばある粒子サイズを与え、さらに例えば有効成分混合物を助剤の少なくとも1種の存在下で有効成分または助剤（類）との有効成分の混合物を緊密に混合しおよび/または粉砕すること；で製造される。本発明はまた本発明の組成物のこれらの製造方法およびこれら組成物の製造のための化合物Iの使用法に関する。

【0083】本発明はさらに、該化合物の施用方法、即ち上述したタイプの有害生物を防除する方法例えば、目的とする対象および使用環境に応じて選ばれる、噴霧、霧化、散粉、はけ塗り、種子粉衣、散水および注水、ならびに上述したタイプの有害生物を防除するための組成物の使用方法に関する。濃度の特徴的割合は有効成分の0.1ないし1000ppm、好ましくは0.1ないし500ppmである。ヘクタール（ha）あたりの施用割合は一般に、有効成分1ないし2000g/ha、特に10ないし1000g/ha好ましくは20ないし600g/haである。

【0084】作物保護分野の施用の好ましい方法は、施用の頻度および割合が特定の有害生物による攻撃の危険性に依存する、植物の葉への施用（葉への施用）である。しかし、有効成分はまた、液体組成物を植物の作地に含浸させるか、あるいは固体の形態、例えば粒剤の形態で有効成分を植物の作地、例えば土壌に物質を混入することにより（土壌への施用）、植物根系を介して植物に到達することも可能である（浸透作用）。パディライス（paddy rice）の場合、そのような粒子はその水田に浸水するように計量され得る。

【0085】本発明による組成物はまた動物性有害生物に対する植物繁殖材料例えば果実、塊茎もしくは穀粒等の種子またはさし木の保護にも適当である。繁殖材料は植える前に組成物で処理でき、例えば種子では播種の前

に粉衣できる。一方、本発明の有効成分は、また穀粒を液体組成物に含浸させるか、または固体組成物を塗布することにより、種子穀粒に施用できる（コーティング）。他方繁殖材料が生長した場合に、組成物は生育する地に施用でき例えば播種の期間に種子の畦溝に施用できる。さらに本発明は植物繁殖材料を処理する方法およびこのように処理された植物繁殖材料に関する。

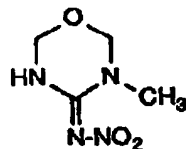
【0086】

【実施例】以下の実施例は本発明を説明するためのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。温度は摂氏で示されている。

【0087】製造実施例

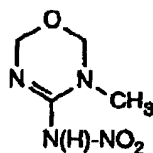
実施例H1：それぞれ3-メチル-4-ニトロイミノパーヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジン；

【化16】



または3-メチル-4-ニトロアミノ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジン；

【化17】



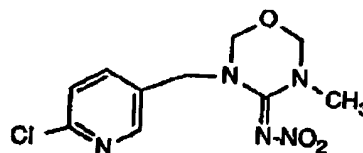
室温で、パラホルモアルデヒド30.5gをN-メチル-N'-ニトログアニジン20g、トリエチルアミン17g、ジオキサン10mlおよびトルエン100mlの混合物に添加し、混合物を16時間還流し、続いて減圧下で蒸発させる。残渣をカラムクロマトグラフィー〔シリカゲル；ジクロロメタン/メタノール（95：5）〕により精製し、137ないし139℃で融解する標記化合物を得る。

【0088】実施例H2：実施例H1に記載された方法と同様に以下の化合物は製造できる：それぞれ3-エチル-4-ニトロイミノパーヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジンまたは3-エチル-4-ニトロアミノ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジン；それぞれ4-ニトロイミノ-3-プロピルパーヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジンまたは4-ニトロアミノ-3-プロピル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジン（樹脂状）；それぞれ3-ブチル-4-ニトロイミノパーヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジンまたは3-ブチル-4-ニトロアミノ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジン（融点：80-82℃）；それぞれ3-シクロプロピル-4-ニトロイミノパーヒドロ-1, 3, 5-

オキサジアジンまたは3-シクロプロピル-4-ニトロアミノ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジン；それぞれ3-アリル-4-ニトロイミノパーヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジンまたは3-アリル-4-ニトロアミノ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジン（樹脂状）；それぞれ4-ニトロイミノ-3-プロパギルパーヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジンまたは4-ニトロアミノ-3-プロパギル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジン（融点：102-104℃）；それぞれ4-シアノイミノ-3-メチルパーヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジンまたは4-シアノアミノ-3-メチル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジン（融点：121-122℃）；それぞれ4-シアノイミノ-3-エチルパーヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジンまたは4-シアノアミノ-3-エチル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジン；それぞれ4-シアノイミノ-3-シクロプロピルパーヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジンまたは4-シアノアミノ-3-シクロプロピル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジン；およびそれぞれ4-ニトロイミノ-3-（2-フェニルエチル）パーヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジンまたは4-ニトロアミノ-3-（2-フェニルエチル）-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジン（融点：123-125℃）；

【0089】実施例H3：5-（2-クロロピリジ-5-イルメチル）-3-メチル-4-ニトロイミノパーヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジン（表1の化合物No. 1, 2）

【化18】



3-メチル-4-ニトロイミノパーヒドロ-1, 3, 5-オキサジアジン1.44g、2-クロロ-5-クロロメチルピリジン2.2g、炭酸カリウム3.7gおよびN, N-ジメチルホルムアミド20mlの混合物を50℃で4時間加熱し、ろ過する。ろ液を減圧でロータリーエバポレータで蒸発し、残渣をクロマトグラフィー〔シリカゲル；ジクロロメタン/メタノール（95：5）〕で精製する。これにより116ないし118℃の標記化合物が得られる。

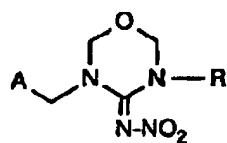
実施例H4：実施例H1ないしH3に記載した方法と同様に表1および2に記載した他の化合物も製造できる。これらの表の「物理的データ」の欄に与えられた温度は当該化合物の融点（℃）を示す。

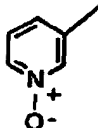
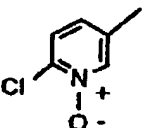
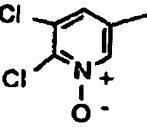


表1

【化19】

\*【表1】



化合物No.	A	R	物理的データ
1.1		CH <sub>3</sub>	
1.2		CH <sub>3</sub>	116-118°
1.3		CH <sub>3</sub>	132-134°
1.4		CH <sub>3</sub>	210° (分解)
1.5		CH <sub>3</sub>	188-191°
1.6		CH <sub>3</sub>	
1.7		CH <sub>3</sub>	199° (分解)
1.8		CH <sub>3</sub>	141-144°
1.9		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
1.10		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	

【表2】

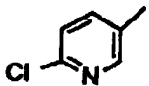
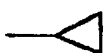
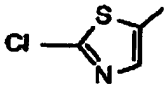
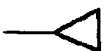
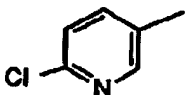
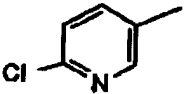
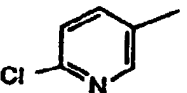
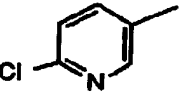
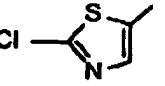
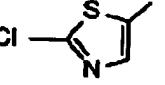
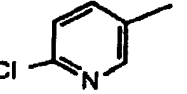
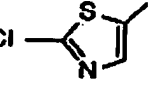
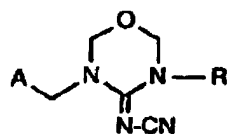

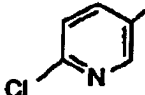
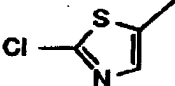
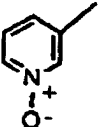
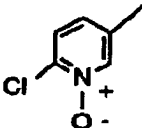
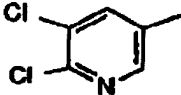
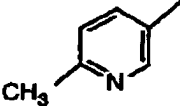
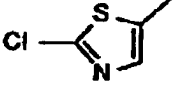
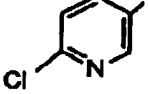
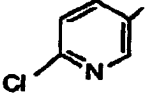

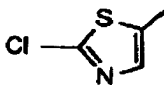

化合物No.	A	R	物理的データ
1.11			
1.12			
1.13		$n\text{-C}_3\text{H}_7$	樹脂状
1.14		$n\text{-C}_4\text{H}_9$	樹脂状
1.15		アリル基	樹脂状
1.16		プロパギル基	103-108°
1.17		$n\text{-C}_4\text{H}_9$	71-73°
1.18		プロパギル基	176°
1.19		$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	樹脂状
1.20		$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	樹脂状

表 2

【化20】



【表3】

化合物No.	A	R	物理的データ
2.1		CH <sub>3</sub>	
2.2		CH <sub>3</sub>	108-109°
2.3		CH <sub>3</sub>	92-93°
2.4		CH <sub>3</sub>	
2.5		CH <sub>3</sub>	
2.6		CH <sub>3</sub>	
2.7		CH <sub>3</sub>	
2.8		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
2.9		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
2.10			
2.11			

【0090】

40

配合実施例実施例 F 1 : 乳剤原液

No. 1. 2 の有効成分	a)	b)	c)
ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム	25%	40%	50%
ヒマシ油ポリエチレングリコールエーテル (エチレンオキシド36モル)	5%	8%	6%
トリブチルフェノールポリエチレン グリコールエーテル (エチレンオキシド30モル)	5%	—	—
	—	12%	4%

(25)

特開平6-183918

47

シクロヘキサノン

キシレン混合物

—	15%	20%
65%	25%	20%

48

あらゆる所望の濃度の乳剤が、この原液を水で希釈することによって得られる。  
\* 【0091】

\*

実施例F2：溶液

	a)	b)	c)	d)
No. 1. 3 の有効成分	80%	10%	5%	95%
エチレングリコールモノメチル				
エーテル	20%	—	—	—
ポリエチレングリコール				
(分子量400)	—	70%	—	—
N-メチル-2-ピロリドン	—	20%	—	—
エポキシ化ココナツ油	—	—	1%	5%
石油留分 (沸点160-190 °C)	—	—	94%	—

これらの溶液は微小滴の形態での施用に適する。  
※ ※ 【0092】

実施例F3：粒剤

	a)	b)	c)	d)
No. 1. 3 の有効成分	5%	10%	8%	21%
カオリン	94%	—	79%	54%
高分散ケイ酸	1%	—	13%	7%
アタパルジャイト	—	90%	—	18%

有効成分は塩化メチレンに溶解し、溶液を担体上に噴霧し、引き続き、溶媒を真空中で蒸発させる。  
★合することにより得られる。

【0094】

【0093】

実施例F4：粉剤

	a)	b)
No. 1. 2 の有効成分	2%	5%
高分散ケイ酸	1%	5%
タルク	97%	—
カオリン	—	90%

30

そのまま使用できる粉剤が、担体と有効成分を均質に混★

実施例F5：水和剤

	a)	b)	c)
No. 1. 2 の有効成分	25%	50%	75%
リグノスルホン酸ナトリウム	5%	5%	—
ラウリル硫酸ナトリウム	3%	—	5%
ジイソブチルナフタレンスルホン			
酸ナトリウム	—	6%	10%
オクチルフェノールポリエチレン			
グリコールエーテル			
(エチレンオキシド7-8モル)	—	2%	—
高分散ケイ酸	5%	10%	10%
カオリン	62%	27%	—

有効成分を助剤と混合し、混合物を適当なミルで十分に混合する。水で希釈可能なあらゆる所望の濃度の懸濁液☆  
☆を与え得る水和剤を得る。

【0095】

実施例F6：乳剤原液

No. 1. 3 の有効成分	10%
オクチルフェノールポリエチレングリコール	
エーテル (エチレンオキシド4-5モル)	3%
ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム	3%

ヒマシ油ポリグリコールエーテル  
(エチレンオキシド36モル)  
シクロヘキサノン  
キシレン混合物

あらゆる所望の濃度の乳剤が、この原液を水で希釈することによって得られる。

#### 【0096】

##### 実施例F7：粉剤

	a)	b)
No. 1. 2 の有効成分	5%	8%
タルク	95%	—
カオリン	—	92%

そのまま使用できる粉剤は、有効成分を担体と均質に混合し、適当なミルで混合物を粉碎することにより得られる。

#### 【0097】実施例F8：押出粒剤

No. 1. 3 の有効成分	10%
リグノスルホン酸ナトリウム	2%
カルボキシメチルセルロース	1%
カオリン	87%

有効成分を助剤と混合および粉碎し、そして混合物を水で湿らせる。混合物を押出し、造粒し、続いて空気流で乾燥する。

#### 【0098】実施例F9：被覆粒剤

No. 1. 2 の有効成分	3%
ポリエチレングリコール (分子量200)	3%
カオリン	94%

細かく粉碎した有効成分をミキサー中で、ポリエチレングリコールで湿らされたカオリンに均一に塗布する。この方法で、非粉塵性の被覆粒剤が得られる。

#### 【0099】実施例F10：懸濁原液

No. 1. 3 の有効成分	40%
エチレングリコール	10%
ノニルフェノールポリエチレングリコールエーテル (エチレンオキシド15モル)	6%
リグノスルホン酸ナトリウム	10%
カルボキシメチルセルロース	1%
75%水性乳剤のシリコン油	1%
水	32%

細かく粉碎された有効成分を助剤と均一に混合する。水と希釈することによってあらゆる所望の濃度の懸濁液が作れる懸濁原液が得られる。

#### 【0100】生物学的実施例

##### 実施例B1：アントノムス・グランディス (*Anthonomus grandis*) に対する作用

幼若綿花植物に有効成分400ppmを含む水性乳剤で調製した噴霧混合物で噴霧する。噴霧付着物が乾燥した後、幼若綿花植物にアントノムス・グランディス成虫10匹を群棲させ、プラスチック容器の中に入れる。評価

4%  
30%  
50%

は3日後行われる。個体群の減少率または摂食損傷による減少率は(活性%)は処理された植物上で死んだ甲虫および摂食損傷をうけた甲虫の数を未処理植物上のものと比較することにより決定される。表1および表2の化合物はこの試験で良好な活性を示す。特に化合物1.

2, 1. 3および2. 3は80%以上の有効性を示す。

##### 【0101】実施例B2：アフィス・クラッシボラ (*Aphis craccivora*) に対する作用

アフィス・クラッシボラを感染させたエンドウの実生に、有効成分を400ppmを含む噴霧混合物を噴霧し、20℃で保温する。評価は3日後、および6日後に行う。個体群の減少率(活性%)は処理された植物上の死滅したアブラムシの数を未処理植物のものと比較することにより決定される。表1および表2の化合物はこの試験で良好な活性を示す。特に化合物1. 2, 1. 3, 1. 15, 2. 2および2. 3は80%以上の有効性を示す。

##### 【0102】実施例B3：ベミシア・タバシ (*Bemisia tabaci*) に対する作用

インゲンマメ植物を網かごに入れベミシア・タバシの成虫(白い蛾)を群棲させる。卵が産みつけられた後、全ての成虫を取り除き、そして10日後、幼虫の乗っている植物に試験すべき濃度400ppmを含む有効成分の水性乳剤噴霧混合物で噴霧する。未処理対象パッチと比較することによる孵化率に対する試験は化合物施用14日後評価される。表1ないし表2の化合物は当試験において良好な活性を示す。特に化合物1. 2および1. 3は80%以上の有効性を示す。

##### 【0103】実施例B4：クテノセファリデス・フェリス (*Ctenocephalides felis*) に対する作用 (浸透作用)

クテノセファリデス・フェリス種である20匹の成虫を両側をガーゼで覆った平らな丸形カゴに入れる。底をパラフィルム膜でシールした容器をカゴの上に置く。容器中には有効成分5ppmを含む血液が入っておりそれは常時37℃に加熱されている。膜を介して蚤は血液を摂取する。試験を実験開始後24時間および48時間で評価する。処理したおよび未処理の血液を使用した場合の死亡した蚤の数を比較することにより評価する。処理24時間後、血液をまた処理した新鮮な血液を交換する。表1および2の化合物は当試験において良好な活性を示す。特に化合物1. 2および1. 3は80%以上の有効性を示す。

##### 【0104】実施例B5：ディアブロティカ・バルティアタ (*Diabrotica balteata*) に対する作用

幼若トウモロコシ植物に、有効成分400ppmを含む水性乳剤噴霧混合物を噴霧する。噴霧付着物が乾燥した

後、トウモロコシ植物に第二期のディアプロティカ・バルティアタ幼虫10匹を群棲させ、プラスチック容器内にいれる。評価は6日後行われる。個体群の減少率は

(活性%)は処理された植物および未処理植物における死んだ幼虫の数を比較することにより決定される。表1および表2の化合物はこの試験で良好な活性を示す。特に化合物1. 2, 1. 3, 1. 5および2. 3は80%以上の有効性を示す。

【0105】実施例B6:ヘリオチス・ヴィレッセンス(Heliothis virescens)に対する作用

幼若大豆植物に、有効成分400ppmを含む水性乳剤噴霧混合物を噴霧する。噴霧付着物が乾燥した後、大豆植物に第一期のヘリオチス・ヴィレッセンスの芋虫10匹を群棲させ、プラスチック容器内にいれる。評価は6日後行われる。個体群の減少率または摂食損傷による減少率は(活性%)は処理された植物および未処理植物における死んだ芋虫および摂食損傷を受けた芋虫の数を比較することにより決定される。表1および表2の化合物はこの試験で良好な活性を示す。特に化合物1. 2および1. 3は80%以上の有効性を示す。

【0106】実施例B7:ヘリオチス・ヴィレッセンスに対する殺卵/殺幼虫作用

綿上に置いたヘリオチス・ヴィレッセンスの卵を、有効成分を400ppm含む水性乳剤噴霧混合物で噴霧する。8日後、卵の孵化率および芋虫の生き残り率が未処理対照バッチと比較されて評価される(個体群の減少%)。表1および表2の化合物はこの試験でヘリオチス・ヴィレッセンスに対し良好な活性を示す。

【0107】実施例B8:マイザス・パーシカエ(Myzus persicae)に対する作用

エンドウの実生をマイザス・パーシカエで感染させ、続いて有効成分400ppmを含む噴霧混合物で噴霧し、20℃で保温する。評価は3日後、および6日後に行う。個体群の減少率(活性%)は処理された植物および未処理植物における死滅したアブラムシの数を比較することにより決定される。表1および表2の化合物はこの試験で良好な活性を示す。特に化合物1. 2および1. 3は80%以上の有効性を示す。

【0108】実施例B9:マイザス・パーシカエ(Myzus persicae)に対する浸透作用

エンドウの実生をマイザス・パーシカエで感染させて、有効成分400ppmを含む噴霧混合物中に植物の根を置き、20℃で保温する。評価は3日後、および6日後に行う。個体群の減少率(活性%)は処理された植物および未処理植物における死滅したアブラムシの数を比較することにより決定される。表1および表2の化合物はこの試験で良好な活性を示す。特に化合物1. 2および1. 3は80%以上の有効性を示す。

【0109】実施例B10:ネフオテチックス・シンクティセプス(Nephotettix cincticeps)に対する作用

稲植物の植えられているポットを有効成分400ppmを含む水性乳剤噴霧混合物で処理する。噴霧付着物が乾燥した後、稲植物に第二および第三期の幼虫を群棲させる。評価は21日後行われる。個体群の減少率は(活性%)は処理された植物および未処理植物におけるヨコバイの数を比較することにより決定される。表1および表2の化合物はこの試験で良好な活性を示す。特に化合物1. 2, 1. 3および1. 5は80%以上の有効性を示す。

10 【0110】実施例B11:ネフオテチックス・シンクティセプス(Nephotettix cincticeps)に対する作用(浸透作用)

稲植物の植えられているポットを有効成分400ppmを含む水性乳剤溶液中に置く。稲植物に第二および第三期の幼虫を群棲させる。評価は6日後行われる。個体群の減少率は(活性%)は処理された植物および未処理植物におけるヨコバイの数を比較することにより決定される。表1および表2の化合物はこの試験で良好な活性を示す。特に化合物1. 3, 1. 5, 1. 13および1.

20 15は80%以上の有効性を示す。

【0111】実施例B12:ニラパルヴァタ・ルゲンス(Nilaparavata lugens)に対する作用

稲植物に有効成分400ppmを含む水性乳剤噴霧混合物で噴霧する。噴霧付着物が乾燥した後、稲植物に第二および第三期のウンカ幼虫を群棲させる。評価は21日後行われる。個体群の減少率(活性%)は処理された植物および未処理植物における生き残ったウンカの数を比較することにより決定される。表1ないし表2の化合物はこの試験で良好な活性を示す。特に化合物1. 2,

30 1. 3, 1. 5, 1. 8および2. 3は80%以上の有効性を示す。

【0112】実施例B13:ニラパルヴァタ・ルゲンスに対する作用(浸透作用)

有効成分を10ppmで含む水性乳剤溶液中に稲植物を含む鉢を置く。そして稲植物に第二および第三期の幼虫を群棲させる。評価は6日後に行われる。個体群の減少率(活性%)は処理された植物および未処理植物におけるウンカの数を比較することにより決定される。表1ないし表2の化合物はこの試験で良好な活性を示す。特に

40 化合物1. 2, 1. 3, 1. 4, 1. 5, 1. 13, 1. 15, 2. 2および2. 3は80%以上の有効性を示す。

【0113】実施例B14:ブラッテラ・ゲルマニカ(Blattella germanica)に対する作用

アセトン中の有効成分の溶液(0.1%)の量が1g/m<sup>2</sup>の施用率に相当するようにペトリ皿に入れる。溶媒が蒸発したら、このようにして調整されたペトリ皿中にブラッテラ・ゲルマニカ(最後の若虫段階)10匹を入れ、次いで試験物質の作用に2時間暴露する。若虫を次にCO<sub>2</sub>により麻痺させ、新たなペトリ皿に移し、そし

て25℃および大気湿度約70%で暗所に保持する。48時間後、殺虫作用を死虫率の計算により決定する。表1および表2の化合物はこの試験で良好な活性を示す。特に化合物1、3は80%以上の有効性を示す。

【0114】実施例B15：ルシリア・クプリナ(*Lucilia cuprina*, キンバエ)に対する作用

キンバエの種ルシリア・クプリナの新たに産み落とされた卵30ないし50個のバッチを、その中で栄養培地4mlが有効成分16ppmを含む試験溶液1mlと前もって混合された試験管中に入れる。培地を接種した後、試験管を綿栓でシールし、そしてインキュベーター中30℃で4日間保温する。この時点で未処理培地中では体長約1cmの幼虫(第3期)に成長する。もし物質が活性であるならば、幼虫はこの時点で死亡しているか、ま\*

\*またはその成長が顕著に遅れている。96時間後、試験を評価する。表1および表2の化合物はこの試験で良好な活性を示す。特に化合物1、3は80%以上の有効性を示す。

【0115】実施例B16：ムスカ・ドメスティカ(*Musca domestica*)に対する作用

一晩の乾燥の後に、砂糖中の試験物質の濃度が250ppmとなるように、砂糖の塊を試験物質の溶液で処理する。この処理された塊を湿らせた脱脂綿球およびOP耐性株のムスカ・ドメスティカの成虫10匹と共にガラスビーカーで覆ったアルミニウム皿上に入れ、25℃で保温する。死滅率を24時間後に決定する。表1および表2の化合物はこの試験で良好な活性を示す。特に化合物1、3は80%以上の有効性を示す。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 471/04	1 0 7	Z 8829-4C		
487/04	1 3 6	7019-4C		
	1 4 4	7019-4C		
498/04	1 0 3	8415-4C		
513/04	3 3 1	8415-4C		